*Postverlagsort Berlin*

# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT
# FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

163. BAND, 1. HEFT

MIT 1 ABBILDUNG IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 30. JULI 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. analyt. Chem.

# Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

---

Band 163 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1


**Originalabhandlungen**


Seite

Sastri, T. P., and G. Gopala Rao, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part II. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS). Cerimetric Determination of Uranium(IV), Molybdenum(V) and Arsenic(III) . . . . . 1

Erdey, L., und G. Svehla, Analytische Anwendungen der ascorbinometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat(III). Teil I. Ascorbinometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(II)-, Chromat- und Permanganationen . . . . . 6

Maurice, M. J., und B. Veen, Beitrag zur spektrophotometrischen Bestimmung des Methanols mittels Chromotropsäure. Beispiel der Verwendung der Varianzanalyse zur Lösung eines analytisch-chemischen Problems . . . . . 13

Ruf, E., Darstellung von Silberdichromat und seine Verwendung zur Herstellung eines Katalysators für die C-H-Verbrennungsanalyse . . . . . 21

Ziegler, M., Der Nachweis von Cadmium als Hexamethonium-Cadmiumjodid . . . 27

Feigl, F., und D. Goldstein, Nachweis von o-Aminophenol und Glyoxal in der Tüpfelanalyse . . . . . 30

Szekeres, L., E. Sugár und É. Pap, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. III. Über die bromatometrische Bestimmung der Ascorbinsäure . . . . . 32

Sarudi, I. (v. Stetina), Notizen zur Analyse des Chromeisensteins . . . . . 34


---


Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT
# FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

163. BAND

MIT 69 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1958

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

# Inhalt des 163. Bandes

## Originalabhandlungen


Seite

Abd El Raheem, A. A., and A. M. Amin, Eriochrome Blue S.E. as Indicator in Chelatometric Titrations . . . . . 340

Alkemade, C. T. J., und M. H. Voorhuis, Zur Frage des Phosphoreinflusses auf die Calciumemission in der Flamme. Mit 5 Textabbildungen . . . . . 91

Bode, H., und H. Fabian, Zur flammenphotometrischen Bestimmung des Kupfers. Mit 3 Textabbildungen . . . . . 187

Bohnstedt, U., Die Verwendung der Indophenolblau-Reaktion zur photometrischen Stickstoffbestimmung. Mit 3 Textabbildungen . . . . . 415

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part VII. Gravimetric Determination of Uranium with Phenyl Glycine-o-Carboxylic Acid . . . . . 349

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part VIII. Spectrophotometric Determination of Uranium with 1-Nitroso-2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid. With 3 Figures in the Text . . . . . 403

Eckert, G., und E. Bauersachs, Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 7. Mitteilung. Die Bestimmung des Wolframs. Mit 7 Textabbildungen . . . . . 161

Erdey, L., und G. Svehla, Analytische Anwendungen der ascorbinometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat(III). Teil I. Ascorbinometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(II)-, Chromat- und Permanganationen . . . . 6

Feigl, F., und D. Goldstein, Nachweis von o-Aminophenol und Glyoxal in der Tüpfelanalyse . . . . . 30

Gorbach, S., und R. Bock, Die Bestimmung kleiner Mengen von Triphenylzinnacetat in Pflanzenmaterial . . . . . 429

Gottschalk, G., und P. Dehmel, Statistik in der chemischen Analyse. III. Die Prüfung der Ergebnisse photometrischer Eichmessungen auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes. Mit 1 Textabbildung . . . . 273

Gottschalk, G., und P. Dehmel, Statistik in der chemischen Analyse. IV. Auswertung photometrischer Eichmessungen bei Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes . . . . . 330

Grubitsch, H., und B. R. Nilsen, Zur Titration des Mangans mit amperometrischer Endpunktsanzeige . . . . . 353

Hahn, F. L., Die Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Analysen . . 169

Huhn, H., und E. Jenckel, Über die titrimetrische Bestimmung von Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid nebeneinander . . . . . 427

Khalifa, H., Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium; Potentiometric Estimation of Aluminium and Manganese. With 2 Figures in the Text . . . . . 81

Kick, H., Die flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Gegenwart von Ca, Ba, Mg und Y für agrikulturchemische Zwecke in Bodenauszügen und Pflanzenaschen . . . . . 252

Lang, K., Borbestimmungsmethoden und ihre Anwendung bei Düngemitteln, unter besonderer Berücksichtigung der potentiometrischen Titration. Mit 1 Textabbildung . . . . . 241

Maurice, M. J., und B. Veen, Beitrag zur spektrophotometrischen Bestimmung des Methanols mittels Chromotropsäure. Beispiel der Verwendung der Varianzanalyse zur Lösung eines analytisch-chemischen Problems . . . . 13

Mukerjee, H. G., Electro-Chromatography in the Study of Ions. With 2 Figures in the Text . . . . . 87

Mukerjee, H. G., Electro-Chromatography in the Study of Ions. Part II. With 1 Figure in the Text . . . . . 408

Seite

Paulik, F., L. Erdey und S. Gál, Derivatographische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen. Mit 8 Textabbildungen . . . . . 321
Püschel, R., E. Lassner und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. I. Endpunktsbestimmung bei der Titration von Molybdat mit Bleilösung . . . . . 104
Püschel, R., E. Lassner und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. II. Endpunktsbestimmung bei der Titration von Wolframat mit Bleilösung . . . . . 344
Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part IV. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS). Titration of Iron(II), Ferrocyanide and Uranium(IV) with Permanganate . . . . . 266
Ruf, E., Darstellung von Silberdichromat und seine Verwendung zur Herstellung eines Katalysators für die C-H-Verbrennungsanalyse . . . . . 21
Sarudi, I. (v. Stetina), Notizen zur Analyse des Chromeisensteins . . . . . 34
Sastri, T. P., and G. Gopala Rao, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part II. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS). Cerimetric Determination of Uranium(IV), Molybdenum(V) and Arsenic(III) . . . . . 1
Sastri, T. P., and G. Gopala Rao, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part III. Use of Copper Phthalocyanine-Tetrasulphonic Acid. Titration of Hydroquinone and Metol with Ceric Sulphate Solution . . . . 263
Singh, B., and G. P. Kashyap, Iodine Monochloride as Volumetric Reagent. II. Determination by Sodium Acetate Method . . . . . 338
Sommer, L., Der Nachweis des Titans mit Chromotropsäure . . . . . 412
Specker, H., H. Hartkamp und E. Jackwerth, Die photometrische und konduktometrische Titration von Lithium in Cyclohexanon oder Aceton. Mit 9 Textabbildungen . . . . . 111
Sugár, E., und L. Szekeres, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. IV. Volumetrische Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-Ionen mit Kaliumbromat-Maßlösung . . . . . 250
Sugár, E., und L. Szekeres, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. V. Über die Bestimmung der Rhodanidionen . . . . . 401
Szekeres, L., E. Sugár und É. Pap, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. III. Über die bromatometrische Bestimmung der Ascorbinsäure 32
Szekeres, L., und M. Zergényi-Balásfalvy, Über die arsenometrische Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-ionen . . . . . 359
Xavier, J., 2-Mercaptoquinoline (Thiocarbostyril) as an Analytical Reagent for Copper and Palladium. With 3 Figures in the Text . . . . . 182
Zechner, S., und V. Reppestam, Schnelle Bestimmung von Phosphor in kondensierten Natriumphosphaten. Mit 1 Textabbildung . . . . . 423
Ziegler, M., Die photometrische Bestimmung von Kupfer als Kupfer(II)-aminoacetat. Mit 3 Textabbildungen . . . . . 197
Ziegler, M., Der Nachweis von Cadmium als Hexamethonium-Cadmiumjodid 27

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Seite

Literatur (J. Mika; A. E. Martell und M. Calvin; C. Gerthsen) . . . . . 120
Gaschromatographie (S. A. Ryce und W. A. Bryce; M. Dimbat, P. E. Porter und F. H. Stross; S. A. Ryce, P. Kebarle und W. A. Bryce) . . . . . 121
Papierchromatographie (H. J. McDonald, E. W. Bermes und H. G. Shepherd jr.; H. J. McDonald und L. V. McKendell; G. G. Blake; G. G. Blake; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty). Mit 1 Textabbildung 122
Chromatopolarographische Studien (W. Kemula und K. Butkiewicz; W. Kemula und A. Krzemińska; W. Kemula, D. Sybilska und J. Geisler; W. Kemula, K. Butkiewicz, J. Geisler und D. Sybilska) . . . . . 124
Polarographie (J. T. Porter II; J. V. A. Novák; J. V. A. Novák; J. Krugers; M. Ishibashi und T. Fujinaga; Z. Zagórski; Z. Zagórski und S. Olszański; R. N. Adams und J. D. Voorhies; R. N. Adams, C. N. Reiley und N. H. Furman) . . . . . 124
Abscheidungspotentiale von Metallionen bei der Elektrolyse in 0,4 m Kaliumcyanidlösung (M. Tanaka) . . . . . 126
Elektrogravitationstrennung (B. Baranowski und A. Fuliński; G. W. Murphy; G. W. Murphy und D. Batzer) . . . . . 126
Potentiometrie (J. K. Lee, R. N. Adams und C. E. Bricker) . . . . . 126
Hochfrequenztitrationen (T. Kikuchi, A. Yamada und K. Nakano; F. W. Jensen, G. M. Watson und L. G. Vela) . . . . . 127
Vor- und Nachteile der coulometrischen Titration (K. Trobisch) . . . . . 127
Grundlagen der Isotopenverdünnungsmethoden (Ch. Rosenblum) . . . . . 127
Herstellung und Analyse von Verbindungen, die radioaktive Atome im Molekül enthalten (J. R. Catch) . . . . . 127
Apparatur zur kontinuierlichen Messung der Radioaktivität von Kohlenstoff-14 und Schwefel-35 in wäßrigem Medium (E. Schram und R. Lombaert; S. Moore und W. H. Stein) . . . . . 127
Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie) (J. Vřešťál, J. Havíř, J. Brandštetr und S. Kotrlý) . . . . . 128
Verwendung von Eriochromcyanin als Indicator in der Chelatometrie (C. Manoliu; W. Berger und H. Elvers) . . . . . 128
Anwendbarkeit von Chromazurol S als Indicator bei komplexometrischen Titrationen (M. Malát und M. Tenorová; M. Theis; A. Musil und M. Theis) . . . . . 129
Versuche zur potentiometrischen Titration von Salzen in differenzierenden Lösungsmitteln (N. A. Izmajlov und Je. I. Vajl; A. Kudelja und A. Mirnaja) . . . . . 129
Äthylendiamintetraessigsäure als Maskierungsmittel in der analytischen Chemie (H. Flaschka) . . . . . 130
Metallfällungen mit Naphthylarsinsäuren sowie mit 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäuren (R. Pietsch; R. Pietsch; R. Pietsch) . . . . . 130
Übersicht allgemeinen Charakters über die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung (W. Kersten) . . . . . 130
Apparatur für die Analyse brennbarer Gase (W. J. Godderham) . . . . . 130
Reaktionsküvette für die Ultramikroanalyse von Gasen (J. Juránek; J. Juránek). Mit 1 Textabbildung . . . . . 131
Apparatur zur thermischen Analyse (M. Thomas) . . . . . 131
Literatur (G. Iwantscheff) . . . . . 282
Zufällige Störfehler bei röntgen-fluorescenzspektroskopischen Messungen (F. Ebert und A. Wagner) . . . . . 282
Direkt anzeigendes Fluorimeter (L. Brealey und R. E. Ross) . . . . . 282
Spektralanalyse (O. S. Duffendack und R. A. Wolfe; F. Rosendahl) . . . 283

Seite
Flammenphotometrie (E. Pungor und I. Konkoly Thege) . . . . . 283
Grundlagen der UV-Analyse eines Zweikomponentensystems (M. Ish-Shalom, J. D. Fitzpatrick und M. Orchin) . . . . . 284
Ultrarotspektrometrie (H. Moureu, P. Chovin, L. Truffert und J. Lebbe) 284
Säulenchromatographie (H. van Duin; A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge; H. J. Nijkamp) . . . . . 284
Papierchromatographie (M. J. Hendrickson, R. R. Berueffy und A. R. McIntyre; A. S. Kertes; A. S. Kertes; A. S. Kertes; Y. Servigne und Cl. Duval; G. Högström) . . . . . 285
Papierelektrophorese (J. Musil; Z. Pučar; Z. Pučar). Mit 1 Textabbildung . 287
Analytisches Arbeiten mit radioaktiven Substanzen (R. C. Shank, J. E. Rein, G. A. Huff und F. W. Dykes) . . . . . 288
Thermometrische Titrationen (S. T. Zenchelsky und P. R. Segatto) . . . . 289
Elektrochemische Reduktion von Wasser und seinen Ionen (J. Coupez; J. Coupez) . . . . . 289
Chelatometrische Titrationen im Ultramikromaßstab (F. S. Sadek und Ch. N. Reilly) . . . . . 289
Analyse von $10^{-6}$ bis $10^{-9}$ m Lösungen von Metallen (R. D. DeMars und I. Shain; J. W. Ross, R. D. DeMars und I. Shain) . . . . . 290
Titration von Säuren, die keine Protolyte sind (M. Vaillant) . . . . . 290
Alkalimetrische Titrationen im wasserfreien Medium (C. Hennart und E. Merlin; C. Hennart und E. Merlin) . . . . . 290
Spektralphotometrische Titrationen mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-lösung als oxydierender Maßflüssigkeit (M. G. Bapat und S. V. Tatwawadi; G. S. Deshmukh und M. G. Bapat) . . . . . 291
Literatur (F. Burriel-Martí und J. Ramírez-Muñoz) . . . . . 361
Spektralanalyse (J. K. Hurwitz) . . . . . 361
Verteilung von Metallionen auf Austauschersäulen (C. Rocchiccioli) . . . . 362
Mikroanalytische Nachweise mit Hilfe von Ionenaustauschern (W. E. Miller; B. Sansoni; M. Fujimoto) . . . . . 362
Papierelektrophorese (A. K. Majumdar und B. R. Singh; A. K. Majumdar und H. G. Mukherjee; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; M. Lederer; O. Schier; F. A. Pezold; K. Hannig; A. Tiselius; J. Porath) 363
Tintenschreiberpolarograph (P. Michelsson; L. Merz; J. Stanek) . . . . . 364
Technische Durchführung des Isotopenverdünnungsverfahrens (G. N. Bilimovič und I. P. Alimarin) . . . . . 365
Anwendung verdünnter Reagentien für die qualitative Analyse auf nassem Wege (E. M. Gálvez-Laguarta) . . . . . 365
Fällungseigenschaften der isomeren o-, m-, und p-Methylphenylarsinsäuren (A. Musil und R. Pietsch; R. Pietsch) . . . . . 365
Trennung der Elemente der Kupfer- und Arsengruppe (R. A. Chalmers und D. M. Dick) . . . . . 366
o-Sulfobenzaldehyd und seine Isolierung für analytische Zwecke (K. A. Freeman und C. D. Ritchie) . . . . . 366
Derivative Thermogravimetrie (F. Paulik und L. Erdey; F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey) . . . . . 366
Oxydimetrische und reductometrische Titrationen in neutralen Lösungen (S. Suzuki, K. Harimaya, M. Ueno, N. Tsuji und N. Yamaoka) . . . . 366
Redoxindicatoren (L. Erdey, E. Zalay und E. Bodor; J. Bognár und O. Jellinek) . . . . . 367
Einfache Metallindicatoren vom Typus von Eriochromschwarz T (B. Buděšínský) . . . . . 368
Argentometrische Bestimmung der Tetraphenyloborate von Alkalien und organischen Basen (A. Heyrovský) . . . . . 369
Bestimmung von Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten nebeneinander (E. Bakács-Polgár und L. Szekeres) . . . . . 369
Hydrazinometrische Messungen (L. Szekeres, L. G. Molnár und M. Nagy) 369
Näherungsweise Bestimmung der Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren (V. H. Dodson) . . . . . 370

Seite

Im System Wasserstoffperoxyd—Schwefelsäure auftretende induzierte Reaktionen (L. J. Csányi und F. Solymosi, L. J. Csányi und F. Solymosi) . . 370
Schmelzpunktbestimmung anorganischer Stoffe (R. Grewe) . . . . . 370
Apparatur zum Abdampfen flüchtiger Lösungsmittel (R. Brisset). Mit 1 Textabbildung . . . . . 371
Extraktionsgerät zur Extraktion kleiner Substanzmengen aus ihrer verdünnten wäßrigen Lösung (M. T. Bush). Mit 1 Textabbildung . . . . . 372
Bürette mit elektronischer Registrierung (S. Gordon und C. Campbell) . . . 372

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Caesium (F. Aoki, T. Kurosawa und S. Yajima; N. Yamagata, T. Yamagata und S. Watanabe; N. Yamagata und S. Watanabe) . . . . . 132
Silber (M. Bobtelsky und J. Eisenstadter) . . . . . 133
Oscillopolarographisches Verhalten von Gold und einigen Platinmetallen (P. Beran und J. Doležal; R. Kalvoda und J. Macků) . . . . . 133
Erdalkalimetalle (F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov; K. Izáková) . . . 134
Cadmium (E. Poper, L. Popa, V. Junie und L. Roman) . . . . . 135
Bor (L. Sommer; H. I. Shalgosky; D. T. Lewis) . . . . . 135
Abtrennung des Yttriums-90 von seiner Muttersubstanz Strontium-90 (D. Dyrssen) . . . . . 136
Zinn (J. R. A. Anderson und Mitarb.; J. R. A. Anderson und J. L. Garnett) 136
Bestimmung von Blei durch Hochfrequenztitration (D. T. Sawyer und P. S. Farrington) . . . . . 137
Zirkonium, Thorium (S. K. Datta; S. K. Datta) . . . . . 137
Polarographische Bestimmung von Nitraten und Nitriten nebeneinander (M. Bartík und J. Kupka) . . . . . 138
Nachweis von Arsen und Germanium (R. E. D. Clark) . . . . . 138
Trennung des Niobs von Tantal, Titan, Zinn und Antimon (G. K. Belekar und V. T. Athávale) . . . . . 139
Tüpfelreaktion zum Nachweis von Sulfit (P. Senise) . . . . . 139
Titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Amidosulfonsäure (C. L. Whitman) . . . . . 139
Darstellung und Abtrennung von Poloniumisotopen (G. Oelsner und W. Forsling) . . . . . 140
Fluor (J. Vřešťál, J. Havíř, J. Brandštetr und S. Kortlý; J. Vřešťál und J. Havíř; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr; R. P. Curry und M. G. Mellon; R. P. Curry und M. G. Mellon) . . . . . 140
Mangan (I. M. Issa, R. M. Issa, E. F. Hewaidy und E. E. Omar; J. Mojžiš; J. Říha und L. Serák) . . . . . 142
Platinmetalle (A. D. Westland und F. E. Beamish; A. D. Westland und F. E. Beamish; L. G. Overholser und J. H. Yoe; J. J. Kirkland und J. H. Yoe; A. D. Westland und F. E. Beamish; S. S. Berman und W. A. E. McBryde) . . . . . 142
Gaschromatographische Bestimmung von Argon neben $H_2$, $N_2$, CO und $CO_2$ (O. Harva und A. Keltakallio) . . . . . 373
Mischungsverhältnis der Lithiumisotopen $^7Li$ und $^6Li$ (J. Artaud, J. Blaise und S. Gerstenkorn) . . . . . 373
Bestimmung des Natriums als Tripelsalz vom Typus $NaMe^{II}(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot xH_2O$ (E. Gagliardi und H. Reimers) . . . . . 373
Gravimetrische Bestimmung des Kupfers (D. Pirtea und Gh. Baiulescu) . . 373
Bestimmung von Beryllium in Gegenwart großer Mengen Aluminium (I. V. Tananajev und Je. P. Ščeglova) . . . . . 374
Magnesium (L. Manna, D. H. Strunk und S. L. Adams) . . . . . 375
Trennung des Strontiums von Calcium (H. V. Weiss und W. H. Shipman) . . 375
Mitfällung von Zink, Cadmium und Quecksilber mit Anthranilsäure (I. M. Korenman und M. N. Baryšnikova) . . . . . 375
Chelatometrische Bestimmung von Zink, Blei und Cadmium unter Anwendung von Variaminblau als Redoxindicator (L. Erdey und L. Pólos) . . . . . 376

Seite

Komplexometrische Bestimmung von Cadmium und Mangan (R. Belcher, M. A. Leonard und T. S. West; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach) . . . . . 376
Nachweis von Quecksilber(II)-sulfid (N. Gantschew) . . . . . 377
Borsäure (E. Pungor und I. Konkoly Thege; J. A. Dean und G. Thompson; S. Muto; F. J. Foote; J. A. Naftel; L. Silverman und K. Trego) . . . 377
Indirekte komplexometrische Aluminiumbestimmung (M. Houda, J. Körbl, V. Bažant und R. Přibil; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr; J. Körbl und R. Přibil) . . . . . 378
Chromatographische Trennung von Radioisotopen der Seltenen Erden (A. K. Lavruchina, F. I. Pavlockaja, A. A. Pozdnjakov und I. M. Grečiščeva) 379
Abhängigkeit des Redoxpotentials für Cer(IV)/Cer(III)-lösungen (E. Wadsworth, F. R. Duke und C. A. Goetz; T. J. Hardwick und E. Robertson) 379
Photometrische Bestimmung geringer Thoriummengen (E. Tomic und H. Khalifa) . . . . . 379
Analytik des Plutoniums (Ch. F. Metz; F. L. Moore und J. E. Hudgens jr.) . 380
Photometrische und fluorimetrische Bestimmung geringer Thalliummengen mit Rhodamin B (H. Onishi; H. Onishi) . . . . . 381
Zirkonium (A. Schneer und H. Hartmann) . . . . . 382
Mikrokristallreaktion auf Ammoniak (M. Oosting) . . . . . 382
Volumetrische oder colorimetrische Bestimmung von Ammoniak (R. C. Blinn und F. A. Gunther) . . . . . 382
Bestimmung des Anions der Nitrohydroxylaminsäure (J. Vepřek-Šiška, F. Šmirous und V. Pliška) . . . . . 383
Trennung und Identifizierung von wasserlöslichen anorganischen Phosphaten (L. C. Mitchell) . . . . . 432
Arsen (V. Brustier und G. Pitet) . . . . . 432
Amperometrische Titration des Wismuts mit Kaliumjodid in Gegenwart von Pyramidon (A. K. Ždanov, V. A. Chadejev und V. Ch. Chalilova; A. K. Ždanov, V. A. Chadejev und E. K. Makrickaja) . . . . . 433
Vanadium (A. Musil und W. Haas; D. Cozzi und G. Raspi) . . . . . 433
Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten (J. Polčin) . . . . . 434
Bestimmung von Schwefelverbindungen nebeneinander mit Hexacyanoferrat(III) unter Verwendung von Osmiumtetroxyd als Katalysator (F. Solymosi und A. Varga) . . . . . 435
Sulfat (F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und M. L. Rexach-M. de Lizarduy; S. Suzuki, K. Harimaya, N. Tsuji und N. Yamaoka) . . . . . 435
Papierchromatographie der Schwefelsäure, ihrer Salze und Derivate (H.-A. Lehmann und G. Kempe) . . . . . 436
Schnellbestimmung von Selenit (F. Solymosi; F. Solymosi und A. Varga) . . 437
Molybdän (D. V. Ramana Rao; W. W. Wendlandt und D. V. Ramana Rao) . 437
Uran (H. I. Feinstein; J. Alexa; J. Rodden) . . . . . 437
Fluor (J. Čelechovský und J. Holer) . . . . . 438
Potentiometrische Jodidbestimmung (R. H. Stokes und L. A. Woolf) . . . . 439
Bestimmung von Jodid neben Bromid (L. Szekeres) . . . . . 439
Technetiumbestimmung (C. E. Crouthamel) . . . . . 439
Eisen (A. L. Underwood; H. Kroll, M. Knell, J. Powers und J. Simonian) 440
Trennung von Eisen und Aluminium mit Hilfe eines Anionenaustauschers (I. Kulčickyj und F. Švácha; K. Liška und L. Klír) . . . . . 440
Analytische Anwendung der Komplexe des Kobalt(II)-malonats mit organischen Basen (A. I. Čerkesov und T. S. Žigalkina) . . . . . 441
Polarometrische und amperometrische Bestimmung von Nickel mit Oxaldiamiddioxim (M. Kuraš und J. Mollin) . . . . . 441
Chromatographische Trennung von Nickel und Kupfer an Kationenaustauschern (A. P. Krešков und E. N. Sajuškina) . . . . . 442
Bestimmung von Palladium, Iridium und Rhodium mit Hilfe der vergleichenden oscillopolarographischen Titration (P. Beran und J. Doležal; P. Beran und J. Doležal) . . . . . 442

Seite

Spektrographische Beurteilung der Abtrennung des Platins von Palladium, Rhodium und Iridium (G. H. Ayres und H. J. Belknap; R. Gilchrist und E. Wichers) . . . . . 442

## III. Analyse organischer Stoffe

### 1. Elementaranalyse

Nasse Veraschung von organischem Material mit Perchlorsäure (G. F. Smith; P. O. Bethge). Mit 1 Textabbildung . . . . . 201
Neue silberhaltige Katalysatoren für die Verbrennungselementaranalyse (J. Horáček und J. Körbl; J. Körbl, K. Blabolil, R. Komers; V. Šatava und J. Körbl; J. Körbl) . . . . . 202
Mikro- und Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluorhaltigen organischen Substanzen (J. Horáček und J. Körbl; J. Körbl) . . 202
Automatische Apparatur zur quantitativen Mikrobestimmung von Stickstoff (F. E. Charlton) . . . . . 203
Halbmikrobestimmung von Phosphor in fluorhaltigen organischen Verbindungen (T. R. F. W. Fennell, M. W. Roberts und J. R. Webb; H. N. Wilson) . . . . . 203
Bestimmung des organisch gebundenen Fluors (C. Hennart und E. Merlin) . 204
Bestimmung kleiner Chlor- und Brommengen in organischen Substanzen (M. Večeřa und A. Spěvák; M. Večeřa und J. Bulušek; I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa; D. M. Zall, D. Fisher und M. Q. Garner) . . . . 205
Testsubstanz für mikrochemische Elementaranalysen organischer Verbindungen (W. H. Smith) . . . . . 383
Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen (M. Večeřa, D. Šnobl und L. Synek; M. Večeřa und L. Synek; L. Synek und M. Večeřa; N. E. Gelman, M. O. Koršun und N. S. Ševeleva; E. Kissa). Mit 2 Textabbildungen . . . . . 384
Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Borverbindungen (P. Arthur, R. Annino und W. P. Donahoo) . . . . . 386
Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen (K. D. Fleischer, B. C. Southworth, J. H. Hodecker und M. M. Tuckerman; W. Schöniger) . . . . . 386
Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Substanzen (M. Večeřa und D. Šnobl; M. Večeřa; E. Bladh, H. J. Karrman und O. Andersson). Mit 1 Textabbildung . . . . . 387
Bestimmung von Schwefel (E. Hintzsche; E. Hintzsche) . . . . . 389

### 2. Qualitative und quantitative Analyse

Spezifischer Nachweis von Nitroglycerin (J. Lamond) . . . . . 38
Anwendbarkeit von Natriumtetraphenyloborat zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Polyalkylenoxyden (R. Neu; G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Ruff) . . . . . 38
Colorimetrische Bestimmung von Glucuronsäure (H. Kawabata, S. Tomioka und K. Umeno) . . . . . 39
Konstitutionsaufklärung von Polysacchariden (H. S. Isbell, H. L. Frush, B. H. Bruckner, G. N. Kowkabany und G. Wampler; I. E. Muskat) . . 39
Analyse von Xanthogenaten (C. du Rietz) . . . . . 39
Genauigkeit photometrischer Analysen in binären Gemischen von Anthracen und Carbazol (J. Świętoslawska und H. Walędziak; J. Świętoslawska) 40
Potentiometrische Titration von mit Nitrogruppen oder Chlor substituierten aromatischen Aminen (J. S. Fritz, A. J. Moye und M. J. Richard) . . . . 40
Identifizierung der isomeren Toluidine und Nitrotoluole (J. Latinák; J. Latinák u. Mitarb.) . . . . . 41
Nachweis von p-Hydroxyphenylalkylaminen (F. Schmidt; F. Schmidt und D. Vorheier) . . . . . 41
Bestimmung von α-Epoxyden mit einem tertiären C-Atom (A. J. Durbetaki) . 42

Seite

Nachweis heterosubstituierter aromatischer Verbindungen (W. Levy und N. J. Cambell; E. Sawicki) . . . . . 42
UV-spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Pyridinbasen (T.-Ch. L. Chang und C. Karr jr.) . . . . . 43
Bestimmung von Alkylpyridinen (H. E. Podall) . . . . . 43
Nachweis und Bestimmung der Fusarinsäure (K. Lakshminarayanan und D. Subramanian; K. Lakshminarayanan; K. Lakshminarayanan) . . . 44
Polarographischer Nachweis der Disulfidbindung in 5-Pyrimidyldisulfiden (N. G. Luthy und B. Lamb) . . . . . 44
Gruppeneinteilung organischer Verbindungen (S. Soloway und P. Rosen) . . 205
IR-Nachweis und Bestimmung von Doppelbindungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (R. F. Goddu) . . . . . 206
Massenspektrometrische Analyse gesättigter aliphatischer Äther (F. W. McLafferty) . . . . . 206
Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen (A. S. Inglis) . . . . . 207
Bestimmung primärer Aminogruppen (F. Péter; G. Kainz, H. Huber und F. Kasler; G. Kainz und F. Schöller; G. Kainz) . . . . . 207
Bestimmung flüchtiger aliphatischer Amine (Methylamine, Äthylamine) in Urotropin in Gegenwart von Ammoniak (Z. Bellen; F. C. Weber und J. B. Wilson). Mit 1 Textabbildung . . . . . 208
Amperometrische Titration von Sulfhydrylgruppen mit Silbernitrat (L. A. Æ. Sluyterman) . . . . . 209
Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramdisulfidgruppe (H. Roth und W. Beck; D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester). Mit 1 Textabbildung . . . . . 209
Maßanalytische Bestimmung von organischen Hydrazinderivaten (B. Singh; B. Singh und S. Singh) . . . . . 210
Einfluß von Alkali bei der Jodoformreaktion (S. R. Srinivasan und N. G. Basak) . . . . . 210
Nachweis von Carbonsäuren mit Hilfe ihrer Anilide (R. E. Dunbar und C. C. Moore) . . . . . 210
Analyse von Fettsäuremischungen (B. Hallgren, E. Stenhagen und R. Ryhage) . . . . . 211
Quantitative Bestimmung von Linol- und Linolensäure auf dem Wege der Bromaddition (C. Franzke und G. Ittrich) . . . . . 211
Papierchromatographische Trennung von Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und Lactonen (Hydroxysäuren) (G. Illing) . . . . . 211
Bestimmung von Carbonsäureamiden (H. Roth und P. Schuster; H. Roth) . 212
Komplexometrische Bestimmung von Estern der Oxalsäure und Chloriden ihrer Monoester (C. Hennart und E. Merlin; C. Hennart und E. Merlin) . . 212
Trennung von Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure und Milchsäure zum Zwecke ihrer quantitativen Einzelbestimmung (W. Kamp und C. J. Knop; W. Kamp) 213
Trennung und quantitative Bestimmung von Wein-, Oxal-, Citronen-, Äpfel- und Bernsteinsäure mittels Papierchromatographie (M. Traiter) . . . . 213
Daten von Röntgen-Pulverdiagrammen für einige n-Alkyldithiolester der Sebacinsäure (D. A. Lutz, L. P. Witnauer, R. Sasin und G. S. Sasin) . . . . 214
Bestimmung von Sorbit in Gegenwart von störenden Begleitsubstanzen (L. H. Adcock) . . . . . 214
Papierchromatographische Trennung von Zuckern und deren Nachweis durch ein neues Sprühreagens (E. Borenfreund und Z. Dische) . . . . . 214
Nachweis kleinster Mengen von Kohlenhydraten und anderen organischen Verbindungen (F. E. Resnik, L. S. Harrow, J. C. Holmes, M. E. Bill und F. L. Greene) . . . . . 214
Papierchromatographie der Phosphorsäureester von Zuckern (K. Tomášek) . . 215
Polarographische Bestimmung von Tetracen (A. M. Wild) . . . . . 215
Volumetrische Bestimmung aromatischer Mono-, Di- und Trinitroverbindungen (S. Suzuki, Y. Muramoto, M. Ueno und T. Sugano) . . . . . 216
Coulometrische Bestimmung von Mikrogrammengen von Phenol und Kresolen (K. Sykut; K. Sykut) . . . . . 216

Seite

Polarographisches Verhalten des 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2- bis -(p-chlorphenyl)-äthans (I. Rosenthal, G. J. Frisone und R. J. Lacoste) . . . . . 216
Ultramikroanalyse von Gemischen verbrennlicher organischer Stoffe, z. B. von Kohlenwasserstoffgemischen (J. Juránek; J. Juránek) . . . . . 291
Jodzahlbestimmung (W. Awe und B. Grote) . . . . . 292
Bestimmung der Peroxydgruppe (H. Roth und P. Schuster; R. Criegee, W. Schorrenberg und J. Becker) . . . . . 292
Chromatographische Analyse organischer Peroxyde (M. H. Abraham, A. G. Davies, D. R. Llewellyn und E. M. Thain) . . . . . 292
Disulfimide als Reagentien für die Isolierung und Charakterisierung organischer Stickstoffverbindungen (F. Runge, H.-J. Engelbrecht und H. Franke; F. Runge, H.-J. Engelbrecht und H. Franke; F. Runge und F. Pfeiffer) . . . . . 293
Farbreaktionen zum Nachweis aromatischer Amine und zur Unterscheidung ihrer Isomeren (M. Guentchev und B. Athanassov) . . . . . 294
Bestimmung von Acetanilid (J. Blažek und L. Šafařík) . . . . . 294
Bestimmung kleiner Mengen aromatischer Aldehyde (J. Petránek und M. Večeřa) . . . . . 294
Polarographisches Verhalten von Curcumin (H. Sato) . . . . . 295
Papierchromatographische Trennung von Cumarin, Dihydrocumarin (Melilotin) und Methylcumarin (L. C. Mitchell) . . . . . 295
Trennung von 1-Methyl-, 4-Methyl-, 3-Methylcyclohexen und Methylencyclohexan (E. Gil-Av, J. Herling und J. Shabtai) . . . . . 295
Dissoziationskonstanten des 4-Hydroxybenzthiazols als Säure und Base (Q. Fernando und T. Thirunamachandran) . . . . . 296
Nachweis von Pyridin und seinen Derivaten (B. P. Lisboa; B. P. Lisboa) . . . 296
Gemisch aus p-Nitrosodimethylanilin und p-Dimethylaminobenzaldehyd zum Nachweis reduzierender Substanzen (F. Feigl und D. Goldstein) . . . . 443
Mikrobestimmung sekundärer aliphatischer Amine (D. J. Morgan; S. J. Clark und D. J. Morgan) . . . . . 443
Bestimmung von Essigsäureanhydrid (Je. N. Novikova und L. N. Petrova) . . 444
Bestimmung der Amide von Carbonsäuren durch Verseifung (B. V. Joffe und Z. I. Sergejeva) . . . . . 444
Bestimmung von Oxyalkylengruppen in Glykolen und in Glykol- und Polyglykoläthern und -estern (S. Siggia, A. C. Starke jr., J. J. Garis jr. und C. R. Stahl) . . . . . 445
Anwendung der Formazanreaktion auf dem Gebiete der Kohlenhydratchemie (L. Mester) . . . . . 446
Analyse von Reaktionsgemischen chlorierter Benzole (R. A. Troupe und J. J. Golner) . . . . . 446
Fluorimetrische Bestimmung von α- und β-Naphthol (D. M. Hercules und L. B. Rogers) . . . . . 446
Polarographische Bestimmung der Aldehyde von Pyridincarbonsäuren (J. Volke) . . . . . 446

## IV. Spezielle analytische Methoden

### 1. Analyse von Lebensmitteln

Polarographische Sauerstoffbestimmung in Fruchtsäften (A. Monzini und G. Botalla) . . . . . 217
Vergleichende papierchromatographische Identifizierung der Weine (R. J. Peltonen, M. Kitunen und H. Suomalainen; P. Decker; P. Neuenschwander und R. J. Peltonen) . . . . . 217
Spektrophotometrische Bestimmung von Zink in Whisky (R. A. Nelson und M. J. Pro) . . . . . 218
Bestimmung von Methylalkohol in Branntweinen (G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff; B. Schryver; G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff; G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff; G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff) . . . . . 218

Seite

IR-spektroskopischer Nachweis von Verfälschungen und Zusätzen anderer Öle zu Speiseölen (J. C. Bartlet) . . . . . 219
Bestimmung der Milchsäure in Magermilchpulver (J. Velasco und C. R. Noll jr.) . . . . . 220
Wasserbestimmung in Fleischprodukten und anderen Lebensmitteln (C. H. Perrin und P. A. Ferguson) . . . . . 221
Erkennung von gehärteten Fetten in Schokoladeartikeln (F. Th. van Voorst) . 221
Nachweis von Kaffeesatz in frischem, geröstetem Kaffee (Y. Pomeranz) . . . . 221
Bestimmung von Coffein in „coffeinfreiem" Kaffee (H. Hadorn und H. Suter; F. F. Cortes; J. Richter) . . . . . 222
Papierchromatographischer Nachweis der Antiseptica Benzoesäure, o- und p-Chlorbenzoesäure, Salicylsäure und p-Hydroxybenzoesäure und einiger Ester in Lebensmitteln (J. L. Joux) . . . . . 222
Elektrophoretische Untersuchungen an Subtilin (L. E. Sacks und J. W. Pence; S. C. Pan und J. D. Dutcher) . . . . . 223
Vitamine (P. Budowski und A. Bondi; R. Pleticha; R. Pleticha; K. Hubická; E. N. Frankel, C. D. Evans und J. C. Cowan; M. H. Stern und J. G. Baxter) . . . . . 224

## 2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Chinoncharakter von Oxydationsprodukten bituminöser Kohle (C. R. Kinney und D. L. Love) . . . . . 45
Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohle und Koks (W. Schuhknecht und H. Kunz; R. A. Mott und H. C. Wilkinson; W. Schuhknecht und H. Kunz) . . . . . 45
Bestimmung von Bor in Kohle und Kokereiprodukten (Teer und Pech) (L. Wnękowska) . . . . . 45
Bestimmung der Basen in flüssigen und festen Teerdestillaten (B. Westbunk) . 46
Bestimmung von Indol in Teerfraktionen (D. White und G. A. Vaughan; N. M. Karavaev und I. M. Venier) . . . . . 46
Schnellanalyse von Brennstoffaschen (W. Radmacher und W. Schmitz; W. Radmacher und W. Schmitz) . . . . . 46
Bestimmung des Sulfogruppengehaltes in dem Kationit Sulfokohle (N. P. Drozdov und A. N. Popov) . . . . . 47
Bestimmung von Gesamtschwefel in Erdölprodukten (O. N. Hinsvark und F. J. O'Hara) . . . . . 47
Anodisch-polarographische Bestimmung von aliphatischen Sulfiden in Petroleum (H. V. Drushel und J. F. Miller) . . . . . 48
Paraffin-Cycloparaffin-Trennungen (R. W. Sauer, T. A. Washall und F. W. Melpolder) . . . . . 48
Bestimmung des Gesamtgehaltes an Aromaten in Kohlenwasserstofffraktionen (J. Morcillo und J. A. Vinós) . . . . . 49
Anwendung der flüssigen Thermodiffusion zur Trennung von organischen Schwefelverbindungen (C. J. Thompson, H. J. Coleman, C. C. Ward und H. T. Rall) . . . . . 49
Nachweis und Bestimmung von o-Phthalsäure und Bernsteinsäure in Lacken (M. H. Swann) . . . . . 50
Bestimmung von Phthalatestern in Sprengstoffen (H. Stalcup, F. McCollum und C. L. Whitman; H. Stalcup, M. I. Fauth, J. O. Watts und R. W. Williams) . . . . . 51
Bestimmung der Erucasäure in Rüböl (T. A. Sesbes) . . . . . 52
Bestimmung von Mono- und Dimethylolharnstoff in initialen Harnstoffkondensationsprodukten (S. Tanaka, M. Ogawa, Y. Miyamoto und N. Yoshimi) . 53
Nachweis kleiner Glucosemengen in konzentrierten Maltoselösungen (L. A. Michailova, K. A. Dunajevskaja und L. N. Jefremova) . . . . . 53
Wasserbestimmung in Stärken, Stärkederivaten und Stärkenebenprodukten (E. Eberius und W. Kempf) . . . . . 53

Seite

Quantitative Bestimmung von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat neben anderen Komponenten in Seifenpulvern (M. Krajčinović und J. D. Jovanović) . . . . . 54
Abtrennung der isomeren Trichlorphenole und Bestimmung des 2,4,5-Trichlorphenolgehaltes von technischem 2,4,5-Trichlorphenol sowie die Analyse von technischem 2,4-Dichlorphenol (D. Logie; W. F. Koppeschar). Mit 1 Textabbildung . . . . . 54
Photometrische Bestimmung größerer Mengen Kobalt in Kobaltnaphthenaten (K. Shinoda, T. Noguchi und S. Yamada) . . . . . 56
Bestimmung von 2-[Di-(N-acetylsulfanyl)]-aminothiazol (Z. Bellen und Z. Mroczkowska) . . . . . 56
Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Austern (H. J. Cahnmann und M. Kuratsune; L. Zechmeister und B. K. Koe) . . . . . 56
Wasseruntersuchung (J. Proszt und K. Györbíró; J. Proszt und K. Györbíró; K. Györbíró und L. Poós; A. B. C. M.-S. A. C. Committee; B. E. Saltzmann; M. le Peintre und J. Richard; Ph. W. West und H. Coll; Ph. W. West und H. Coll; P. Deschamps) . . . . . 144
Bestimmung von Spuren Kohlendioxyd in Gasen (J. Juránek; J. Juránek) . 146
Bestimmung von Spuren Zink und Blei in Aluminium (M. Węclewska und M. Picheń) . . . . . 146
Polarographische Bestimmung von Spuren Thallium in Blei, Cadmium und Cadmiumschwamm (Z. Zagórski und O. Kempiński) . . . . . 146
Polarographische Bestimmung geringer Mengen oxydierten Bleis (oder Sauerstoffs) in Bleimetall (Z. Zagórski) . . . . . 147
Photometrische Bestimmung von Wismut in Blei und Bleilegierungen (N. W. Fletcher und R. Wardle; W. Nielsch und G. Böltz) . . . . . 147
Photometrische Bestimmung von Tellur in Blei und Bleilegierungen (N. W. Fletcher und R. Wardle) . . . . . 148
Bestimmung von Kohlenstoff in Titan und Zirkonium (W. T. Elwell und D. F. Wood) . . . . . 148
Bestimmung von Sauerstoff in Titan und Titanlegierungen (W. T. Elwell und D. M. Peake; M. Takahashi, M. Kawane und T. Misui) . . . . . 148
Abtrennung des Wismuts zur Bestimmung von Uran und Thorium in tertiären Wismutlegierungen (G. W. C. Milner und J. H. Nunn; G. W. C. Milner und J. W. Edwards) . . . . . 149
Polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in technischem Natriumhydroxyd (J. Zaremba) . . . . . 150
Polarographische Bestimmung von Spuren Zink in Nickelsulfat (M. Kolodziejczakowna) . . . . . 150
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Phosphat-, Carbonat- und Silicat-Gestein (H. Kramer) . . . . . 150
Photometrische Bestimmung von Eisen in Ton und Kalkstein (P. F. Lott und K. L. Cheng; K. L. Cheng und P. F. Lott) . . . . . 151
Anwendung der Thermogravimetrie für die Analyse von Bodenproben (R. Guennelon) . . . . . 151
Colorimetrische Phosphatbestimmung in Rohphosphaten und Düngemitteln (K. Lasiewicz und H. Zawadzka) . . . . . 152
Quecksilberbestimmung in Katalysatoren zur Erzeugung von Vinylchlorid (M. Šingliar und V. Kapišinská) . . . . . 152
Bestimmung von freiem Maleinsäureanhydrid in Polyesterharzen (O. Mlejnek) 153
Untersuchung der chemischen und thermischen Beständigkeit von Schalen und Bechern aus Hostaflon (H. Pohl) . . . . . 153
Bestimmung des Gehaltes an aktivem Farbstoff (Azolithmin) im Handelslackmus (N. Bellen und Z. Bellen) . . . . . 154
Bestimmung der Wirksamkeit eines Reinigungsmittels für metallische Milchkannen (F. H. Firsching und H. E. Everson) . . . . . 154
Bestimmung von Kupfer in mit Kupfernaphthenat, Kupferoxinat, wasserabstoßenden Mitteln und Feuerschutzmitteln imprägniertem Baumwolltuch (J. Bubernak und A. D. Baskin) . . . . . 154

Seite

Analyse von Allethrin (D. Kelsey; J. N. Hogsett, H. W. Kacy und J. B. Johnson) . . . . . 155
Größenverteilung von Aerosolteilchen (J. K. Thompson) . . . . . 297
Analyse von Staubteilchen (B. M. Turner) . . . . . 297
Wasseruntersuchung (A. I. Šatenštejn und E. N. Zvaginceva; C. A. Ziegler, D. J. Chleck und J. Brinkerhoff; D. J. Chleck und C. A. Ziegler; W. R. G. Atkins; J. M. Kruse und M. G. Mellon; W. A. P. Black und E. T. Dewar; P. Krumholz und E. Krumholz; A. Collier, S. Ray und A. W. Magnitzky; H. Naitô und K. Sugawara; Y. Sumiki und A. Matsuyama) . . . . . 297
Handhabung von Mikrogrammengen bei metallkundlichen Untersuchungen (W. Koch, H. Malissa und D. Ditges) . . . . . 299
Polarographische Bestimmung von Blei und Thallium in Indium (V. A. Cimmergakl und T. D. Kazakovceva) . . . . . 299
Bestimmung von Blei in Legierungen, besonders Lagermetallen (E. Garate und T. Garate) . . . . . 300
Schnellanalyse von Weißmetallen(L. J. Ottendorfer) . . . . . 300
Bestimmung von Zinn in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen (D. F. Wood und R. T. Clark) . . . . . 301
Bestimmung von Sauerstoff in Niob (W. R. Hansen und M. W. Mallett; C.-Y. Ang und C. Wert; M. W. Mallett und C. B. Griffith) . . . . . 302
Eisen, Stahl (R. Moshtev; H. Gotô und Y. Kakita; H. Gotô, Y. Kakita und M. Namiki; A. K. Babko und O. I. Popova; R. Castro, J. Allemand und R. Poussardin; R. C. Rooney; E. W. McChesney; A. Foulon; L. Silverman, W. W. Houk und L. Moudy) . . . . . 302
Photometrische Bestimmung von Spuren Chrom in Nickel und Vanadium, Spuren Vanadium in Chrom sowie von Spuren Nickel in Chrom und Vanadium (J. T. McAloren und G. F. Reynolds) . . . . . 306
Literatur (D. Hummel) . . . . . 389
Atmosphärische Luft (J. F. Thomas, B. D. Tebbens, M. Mukai und E. N. Sanborn; E. Sawicki und R. R. Miller) . . . . . 390
Potentiometrisches Anzeigegerät zur kontinuierlichen Schwefelwasserstoff- und Cyanwasserstoffbestimmung (J. P. Strange) . . . . . 391
Wasseruntersuchung (V. S. Griffiths und M. I. Jackman; H. V. Malmstadt und E. R. Feit; G. B. Pasovskaja; P. Valori und F. Savoini; Z. Nagy und E. N. Pólyik) . . . . . 391
Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickeloxyd (E. Krejcar) . . . . 393
Emissionsspektrographisches Verfahren zur Bestimmung von Strontium in Silicatmaterialien (K. K. Turekian, P. W. Gast und J. L. Kulp; B. Tucholka-Szmeja) . . . . . 393
Bestimmung der Aktivität von Aluminiumsilicat-Katalysatoren (R. L. Stone und H. F. Rase) . . . . . 393
Vergleichende Untersuchungen von fünf Bestimmungsmethoden für Aluminium in Aluminiumsilicaten (I. A. Voinovitch und J. Debras) . . . . . 394
Papierchromatographische Bestimmung von Germanium neben Al, Pb, As, Zn, Cd, Sn, Fe in Flotationskonzentraten (A. M. Ghe; G. Venturello und A. M. Ghe) . . . . . 394
Bestimmung von Nitraten in Erdalkalicarbonatgemischen (R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla) . . . . . 394
Photometrische Eisenbestimmung in Phosphorsäure und Phosphaten (M. Grat-Cabanac) . . . . . 395
Bestimmung von Nickel und Bor in Vernickelungsbädern (D. E. Fornwalt) . 395
Hochofenschlacke (K. Abresch und W. Dobner; A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff; K. Abresch und W. Dobner) . . . . . 396
Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes fester Brennstoffe (W. Lange und P. Mohrhauer; W. Radmacher und P. Mohrhauer) . . . . . 397
Aschebestimmung in Heizölen (G. Costantinides und M. Battera) . . . . . 397
Apparatur zur Messung des Salzgehaltes in Böden und Erden (P. Köster und W. Grütz) . . . . . 398

Seite

Bestimmung von Glutamin und Asparagin in Pflanzensäften (A. Niemann; E. F. McFarren, K. Brand und H. R. Rutkowski; W. Grassmann, K. Hannig und M. Plöckl; F. Schneider, E. Reinefeld und E. Müller) . . 398
Bestimmung von freiem und gebundenem Inosit in ungekeimter Bohnensaat und Jungpflanzen (A. Darbre und F. W. Norris; F. W. Norris und A. Darbre; B. E. Northam und F. W. Norris) . . . . . 399
Spektrophotometrische Bestimmung von Skikimisäure (S. Yoshida und M. Hasegawa) . . . . . 399
Bestimmung von Rückständen der verschiedenen Dithiocarbaminat-Fungicide (H. L. Pease; D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester; W. K. Lowen) . . . . . 400
Anwendung bekannter Nitratnachweise auf die Untersuchung organischer Nitrat- und Nitraminsprengstoffe (T. M. Finnie und H. J. Yallop) . . . . 400
Bestimmung von Ameisensäureestern in Essenzen und Aromen (E. E. Vonesch und O. A. Guagnini) . . . . . 447
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen organischer Phosphorhalogenide, Säureanhydride und acylierender Agentien (S. Sass, W. D. Ludemann, B. Witten, V. Fischer, A. J. Sisti und J. I. Miller) . . . . . 447
Bestimmung von Mononitrothiophen und Dinitrothiophen in Nitrobenzol (W. Leibmann und J. T. Woods; V. Meyer und O. Stadler) . . . . . 448
Analyse aromatischer Sulfonierungsgemische (W. H. Houff, D. R. Christie und R. H. Beaumont) . . . . . 448
Bewertung der Farben pflanzlicher Öle (W. D. Pohle und S. E. Tierney) . . . 449
Nachweis von Oiticicaöl (G. G. Esposito und M. H. Swann) . . . . . 449
Stickstoffbestimmung in Smalley-Ölsamenmehl (C. H. Perrin; C. H. Perrin) . 450
Bestimmung der Restsäure in Cellulosefasern (O. Ant-Wuorinen und A. Visapää; C. Mahr und H. Klamberg) . . . . . 450
Bestimmung von elementarem Schwefel und einzelnen Schwefelverbindungen in Reyon (M. J. Maurice; M. J. Maurice; M. J. Maurice; M. J. Maurice; L. P. Pepkowitz und F. L. Shirley; M. J. Maurice) . . . . . 450
Bestimmung von Indol, Indol-3-essigsäure und Indol-3α-buttersäure (K. Sykut; K. Sykut) . . . . . 452
Nachweis und Trennung von Antu [1-(1-Naphthyl)-2-thioharnstoff], Pival (2-Pivalyl-1,3-indandion) und Warfarin [3-(1-Acetonylbenzyl)-4-hydroxycumarin] (L. C. Mitchell) . . . . . 452
Colorimetrische Phosphorbestimmung in Futtermittel und Fischmehlen (B. Gersten) . . . . . 453
Bestimmung von freiem und gesamtem Gossypol in Mischfuttermitteln mit Baumwollsaatmehl (W. A. Pons jr. und C. L. Hoffpauir) . . . . . 453
Bestimmung von Fumarsäure in Fermentationslösungen (C. H. Vanetten und C. E. McGrew) . . . . . 454
Elektrometrische Wasserbestimmungsmethoden in Seifen und Waschmitteln (E. Nebe) . . . . . 454
Colorimetrische Bestimmung von Kohlenhydraten als Osazone, insbesondere in Kollagen, Prokollagen und Gerbstoffglucosiden (W. Grassmann, H. Hörmann und R. Hafter) . . . . . 455

### 3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Literatur (O. Hrdý, A. Jindra, Z. Jung, A. Šlouf und J. Zýka) . . . . . 56
Anwendungen der Papierchromatographie in der Arzneimittelprüfung (J. Büchi) . . . . . 57
Anwendung quantitativer papierchromatographischer Methoden in Kombination mit physikalischen Untersuchungsverfahren zur Wertbestimmung und Reinheitskontrolle von Arzneistoffen (H. J. Pazdera, W. H. McMullen, L. L. Ciaccio, S. R. Missan und T. C. Grenfell) . . . . . 57
Röntgen-Beugungsinterferenzen einiger organischer Verbindungen (D. H. Lennox) . . . . . 58
Bestimmung von Cer in pharmazeutischen Präparaten (E. Krejzová, V. Šimon und J. Zýka) . . . . . 58

Seite

Komplexometrische Bestimmung von Wismut in Arzneimitteln (J. Delga und J. Storck) . . . 58
Colorimetrische Bestimmung von Citral in Citronenöl und Lemongrasöl (D. H. E. Tattje) . . . 58
Mikrochemischer Nachweis von 50 therapeutisch verwendeten Antihistaminicis (E. G. C. Clarke; E. G. C. Clarke und M. Williams) . . . 59
Abtrennung von Adrenalin, Noradrenalin und Hydroxytyramin (N. Kirchner und McO. Goodall) . . . 59
Chromatographisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Acetylsalicylsäure, Acetphenetidin und Coffein (J. Levine) . . . 60
Gravimetrische Santoninbestimmungsmethoden (M. M. Janot und M. Mouton; N. A. Qazilbash; E. W. Kassner, C. A. Johnson und N. A. Terry; M. R. Tulus und A. Ulubelen) . . . 60
Papierchromatographische Bestimmung von Aloin (L. Kraus) . . . 61
Digitalisglykoside (D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje; L. Fuchs, E. Soos und I. Kabert; F. Neuwald; D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje) . . . 61
Spektrophotometrische Bestimmung der Antibiotica Novobiocin und Dehydronovobiocin (P. Sensi, G. G. Gallo und L. Chiesa) . . . 62
Nachweis und Bestimmung von N,N′-Dibenziläthylendiamin (Benzatin) in Penicillin-Benzatin (R. Simões; G. Lob) . . . 62
Bestimmung von 1-Methyl-2-mercaptoimidazol (Metothyrin) (J. Blažek, J. Kráčmar und Z. Stejskal) . . . 63
UV-spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Theophyllin, Pentobarbital und Papaverin nebeneinander in Tabletten (P. F. Helgren, F. E. Chadde und D. J. Campbell) . . . 63
Direkte Bestimmung von Nicotinamid in Gegenwart von Nicotinsäure (B. P. Lisboa) . . . 64
Alkaloide (M. Langejan; Ph. W. West und B. Sen; H. Häussermann und H.-J. Schecker; H. Thies und F. W. Reuther; H. Häussermann; D. C. Garratt, C. A. Johnson und C. J. Lloyd; V. Jokl; J. Büchi und H. Schumacher; J. Büchi und H. Schumacher; P. Luis und A. Corazza) . . . 64
Spektrophotofluorimetrische Bestimmung therapeutisch verwendeter Substanzen nach deren Aktivierung mit UV-Licht (S. Udenfriend, D. E. Duggan, B. M. Vasta und B. B. Brodie) . . . 226
Gravimetrische Quecksilberbestimmung als (Strychnin) · $HgJ_3$ (R. L. Herd; R. L. Herd) . . . 226
Bestimmung des ätherischen Öles von Rosa Damascena Mill. (D. Ivanoff, C. Ivanoff, N. Marécoff und I. Ognianoff) . . . 227
Chromatographische Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Rosenöl (D. Ivanoff, N. Marécoff, S. Pavlova und L. Ivanova) . . . 227
Bestimmungsmethoden für das Anticholinergicum Tral (quartäre Ammoniumbase) (P. F. Helgren, J. G. Theivagt und D. J. Campbell) . . . 228
Papierchromatographische Trennung der in der Wurzel des Wurmfarnes enthaltenen Phloroglucinderivate (J. Büchi) . . . 228
Colorimetrische Bestimmung von Capsaicin in Salben und ähnlichen Arzneizubereitungen (K. E. Schulte und M. Krüger; K. E. Schulte und M. Krüger) . . . 229
Identifizierung von Sulfonamiden (A. Goudswaard) . . . 229
Papierchromatographische Untersuchung galenischer Zubereitungen aus Rhizoma Tormentillae (G. Schenk, K.-H. Frömming und L. Frohnecke) . 229
Cantharidinbestimmung (E. Vevera) . . . 230
Quantitative Bestimmung von Steroidpräparaten durch Infrarot-Spektrophotometrie (A. Itō und O. Amakasu) . . . 230
Identifizierung und Bestimmung von Äthinyloestradiol in pharmazeutischen Präparaten (C. Heusghem und J. M. Jehotte) . . . 231
Papierchromatographische Untersuchung der Auszüge von Convallaria majalis L. (R. A. F. Laufke; D. L. Kedde; I. E. Bush und D. A. H. Taylor; W. D. Raymond) . . . 231

Seite

Untersuchungstechnik von Pflanzenschleimen (B. C. Joshi und J. D. Tewari) . 232
Bestimmung von Phenoxyessigsäure neben Phenoxymethylpenicillin (D. Doskočilová, H. Paříkzková und J. Doskočil) . . . . . 233
Colorimetrische Bestimmung von Imidazolinen in Nasentropfen und Tabletten (S. C. Slack und W. J. Mader; H. Laubie) . . . . . 233
Halbmikrobestimmung von Amidopyrin in zusammengesetzten analgetischen Präparaten (L. Šafařík) . . . . . 234
Photometrische Bestimmung von Pyridoxin in pharmazeutischen Präparaten (O. Hrdý und L. Urbanová) . . . . . 234
Spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen von Demerol (M. J. Pro und R. A. Nelson) . . . . . 234
Bestimmung von Piperazinsalzen (H. Bandel) . . . . . 235
Bestimmung des als Wurmmittel gebrauchten Piperazins (M. L. Leng) . . . . 235
Nichtwäßrige Titration von 1,4-disubstituierten Piperazinen (L. L. Ciaccio, S. R. Missan, W. H. McMullen und T. C. Grenfell) . . . . . 236
Alkaloide (F. Machovičová, V. Parrák, O. Lišková und J. Ružičková; O. Markovič und L'. Rexová; R. Munier und M. Macheboeuf; K. Pfandl und J. Klotz) . . . . . 236
Bestimmung der Schaumkraft von Zahnpasten (H. Wehle; H. Wehle; O. Meyer; G. Mylius) . . . . . 237

### 4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung der aus den Lipopolysacchariden gram-negativer Bakterien isolierten Zuckerbausteine Abequose und Tyvelose (I. Fromme, K. Himmelspach, O. Lüderitz und O. Westphal; J. M. Webb und H. B. Levy) . 67
IR-Absorptionsspektren der p-azophenyl- und der o-nitro-substituierten 3-Phenyl-2-thiohydantoine verschiedener Aminosäuren (A. Epp; L. K. Ramachandran, A. Epp und W. B. McConnell) . . . . . 67
Bestimmung von p-Hydroxypropiophenon im Harn (E. Matsch und F. Gráf) . . . . . 68
Mikrobestimmung von Hippursäure im Urin (H. C. Elliott jr.; H. Wu und D. Wu) . . . . . 69
Stoffwechselprodukte der p-Aminosalicylsäure (M. Nakao) . . . . . 69
Steroide (K. J. Carpenter, A. Gotsis und D. M. Hegsted; R. W. Albers und O. H. Lowry; L. L. Abell, B. B. Levy, B. B. Brodie und F. E. Kendall; D. Giarnieri; E. W. Rice und D. B. Lukasiewicz; A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; B. Zak, R. C. Dickenman, E. G. White, H. Burnett und P. J. Cherney; F. S. Nury und E. R. B. Smith; T. A. Langan, E. L. Durrum und W. P. Jencks; F. G. Williams, jr., E. G. Pickels und E. L. Durrum; G. Schulz und H. Sander; H. Sander; E. Epstein, W. O. Maddock und A. J. Boyle; E. P. Schulz und J. D. Neuss; W. R. Slaunwhite jr. und L. Neely; T. K. Lakshmanan und S. Lieberman; A. E. Kellie; K. Fotherby, A. Colas, S. M. Atherden und G. F. Marrian; I. E. Bush) . . . . . 70
Papierchromatographischer Nachweis der Furandicarbonsäure-(2,5) im Menschenharn (B. Flaschenträger und B. S. Kamel; B. Flaschenträger und K. Bernhard) . . . . . 74
Colorimetrische Bestimmung von Histamin (A. C. Adrews und T. D. Lyons) . 74
Analytische, insbesondere papierchromatographische Daten über Histamin, Cholin, Putrescin und Tyramin (J. L. van Eijk) . . . . . 75
Maßanalytische Bestimmung von Harnsäure im Harn (L. A. Mai) . . . . . 75
Chromatographie von Desoxyribonucleinsäure an Calciumphosphatgel (G. Semenza; A. Tiselius, S. Hjertén und Ö. Levin; E. R. M. Kay, N. S. Simmons und A. L. Dounce) . . . . . 76
Colorimetrische Bestimmung von Glutaminsäure-Pyruvattransaminase (F. Wróblewski und Ph. Cabaud; Ph. Cabaud, R. Leeper und F. Wróblewski; N. E. Tonhazy, N. G. White und W. W. Umbreit) . . . . . 76
Eignung von Glaselektroden zur Bestimmung des Natriumgehalts in biologischen Flüssigkeiten (G. Eisenman, D. O. Rudin und J. U. Casby) . . . . 155

Seite

Bestimmung von nicht an Hämoglobin gebundenem Eisen im Knochenmark (L. M. H. Kerr; W. N. M. Ramsay und E. A. Campbell; O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall) . . . . . 156
Polarographische Bestimmung von ausgeschiedenem Kobalt (C. Milani) . . . 156
Direkte Papierchromatographie freier Aminosäuren im Blut (V. Jirgl) . . . 156
Elektrophorese löslicher Proteine aus Rattenhirn (G. Inesi und P. Dessi) . . 157
Turbidimetrische Titration von Serumprotein (M. Sogami, Y. Momotani und Y. Inoue; M. Sogami; Y. Momotani und M. Sogami; M. Sogami, Y. Momotani und Y. Inoue) . . . . . 157
Serumelektrophorese bei Trägern maligner Tumoren vor und nach der Bestrahlung (E. Bozzetti und B. Magrassi) . . . . . 158
Photometrische Bestimmung von reduzierenden Stoffen (B. Matkovics und E. Kovács; S. N. Schoorl) . . . . . 158
Störungen der polarimetrischen Zuckerbestimmung im Harn nach Verabreichung von Tetracyclin (A. Häussler) . . . . . 158
Papierchromatographisches Verfahren für Trennung und Nachweis von Adrenalin und Norardenalin aus Nebennieren (C. Prina; Hökfelt) . . . 158
Bestimmung der 3-Hydroxy-17-ketosteroide im Harn (G. Cavina und L. Tentori; G. Cavina und L. Tentori; W. Zimmermann) . . . . . 159
Reagentien für den Nachweis von Bilirubin in pathologischem Serum oder Urin (M. Z. Barakat, S. K. Shehab und M. M. El-Sadr) . . . . . 159
Nachweis der Indol-3-carbonsäure (P. Decker) . . . . . 160
Nachweis von Nucleinsäuren in Bluteiweißkörpern (J. Rechenberger; G. Ceriotti) . . . . . 160
Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Alkohol im Blut (D. Monnier, W. F. Rüedi und M. Fasel) . . . . . 237
Mikromethode zur direkten Bestimmung von Serumtriglyceriden (E. van Handel, D. B. Zilversmit und I. Bowman; M. Lambert und A. C. Neish) . . . . . 238
Identifizierung von Guanidino- und Carbaminyltaurin im Harn (E. Schram und R. Crokaert; R. Crokaert, S. Moore und E. J. Bigwood; J. B. Koritz und P. P. Cohen; H. Rosenberg, A. H. Ennor und J. F. Morrison) . . . . . 239
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Barbituraten in biologischem Material (L.-G. Allgén) . . . . . 239
Bestimmung der Mucoproteide in der klinischen Chemie (N. F. Maclagan; A. J. Anderson und N. F. Maclagan; A. J. Anderson und N. F. Maclagan; R. L. Markham) . . . . . 240
Aminosäuren (H. R. Roberts und M. G. Kolor; E. F. McFarren und J. A. Mills; D. L. Buchanan; M. E. Carsten; K. Kuratomi, K. Ohno und S. Akabori; S. Akabori, K. Ohno und K. Narita; L. H. Almy; I. S. Lorant; G. Ceriotti und L. Spandrio; O. Gerngross, K. Voss und T. Herfeld; S. Udenfriend und J. R. Cooper; W. L. Bencze und K. Schmid; G. H. Beavan und E. R. Holiday; M. G. Kolor und H. R. Roberts). Mit 2 Textabbildungen . . . . . 308
Verbesserung der quantitativen Totalanalyse von Proteinhydrolysaten (K. Dose; K. Dose und A. Caputo) . . . . . 311
Färbemethoden bei der papierelektrophoretischen Serumproteinbestimmung bei Gegenwart von Fettemulsionen (K. M. Formusa, R. R. Benerito, W. S. Singleton und J. L. White; E. L. Durrum; H. D. Cremer und A. Tiselius) . . . . . 312
Versuche zur Papierelektrophorese von Serumproteinen (P. G. Moinat und E. F. Tuller). Mit 1 Textabbildung . . . . . 312
Neue immuno-elektrophoretische Technik (J. Kohn; P. Grabar und C. A. Williams; J. Kohn; J. Uriel und P. Grabar). Mit 1 Textabbildung . . 313
Bestimmung von Plasmaprothrombin . . . . . 314
Schnellmikromethode zur Bestimmung des Prothrombingehaltes von Blut (A. W. Ulin und S. Gollub; S. Gollub, F. E. Kaplan, D. R. Meranze und D. C. Schlechter) . . . . . 314

Seite

Hämoglobinbestimmung (F. Ruppert; W. G. Zijlstra; K. Betke und W. Savelsberg; E. Kleihauer und K. Betke; K. Betke und I. Rodig) 314
Abtrennung des Bilirubinfarbstoffs des Serums u. Harns (A. Pittera u. B. Cassia) 315
Papierchromatographischer Nachweis alkaloidartiger Substanzen im Harn (M. Bühler) . . . . . 315
Isolierung von Neuraminsäure als Methoxyneuraminsäure (F. Weygand und H. Rinno; E. Klenk und K. Lauenstein) . . . . . 316
Elektrophoretische Frontalanalyse von Enzymen (S. Nakamura und K. Tanaka; O. A. Bessey, O. H. Lowry und M. J. Block; H. Svensson) . . . 316
Chromatographische Trennung von zwei sauren Phosphomonoesterasen und Peroxydase aus Meerrettich (H. G. Boman und L. E. Westlund; H. G. Boman und L. E. Westlund; J. Porath; H. G. Boman) . . . . . 317
Photometrische Bestimmung der Esteraseaktivität (H. A. Ramsey; M. M. Nachlas und A. M. Seligman; M. Harfenist und R. Baltzy) . . . . . 317
Bestimmung von Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase im Serum (T. Sall, H. K. Richards, E. Harrison und R. M. Myerson; N. E. Tonhazy, N. G. White und W. W. Umbreit; T. E. Friedemann und G. E. Haugen; W. B. Robertson; A. Karmen) . . . . . 318
Bestimmung der Blutkatalase (H. Heller; A. Bach und S. Zubkowa). Mit 1 Textabbildung . . . . . 319
Analyse von Hyaluronidase-Präparaten (M. Büchner und H.-C. Gabsch) . . 320
Natriumbestimmung im Blutserum (R. P. Spencer, T. G. Mitchell und E. R. King) . . . . . 455
Colorimetrische Mikrobestimmung von Fluor in Knochen, Zähnen und Blut (J. Samachson, N. Slovik und A. E. Sobel) . . . . . 456
Aufteilung der Jodfraktionen im Harn (K. Fletcher) . . . . . 456
Chlorsäuremethode zur Bestimmung des proteingebundenen Jods (J. F. Goodwin, R. B. Hahn und A. J. Boyle) . . . . . 457
Papierchromatographie von Phospholipiden mit Lösungsmittelgemischen aus Ketonen und Essigsäure (R. F. Witter, G. V. Marinetti, A. Morrison und L. Heicklin; G. V. Marinetti und E. Stotz; G. Bouser, G. V. Marinetti, R. F. Witter, J. F. Berry und E. Stotz) . . . . . 457
Isolierung von Lysolecithin aus menschlichem Serum (G. B. Phillips; C. H. Lea, D. N. Rhodes und R. D. Stoll; C. H. Fiske und Y. Subbarow; C. H. Lea und D. N. Rhodes; M. M. Rapport und N. Alonzo) . 458
Bestimmung von Harnstoff als Ammoniak mit Neßler-Reagens (J. H. Boutwell jr.) . . . . . 459
Eiweißbestimmung (G. R. Kingsley und G. Getchell; R. Nietzki und E. D. Burckhard; M. M. Davis und P. J. Schuhmann; G. R. Kingsley) 459
Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern im Blut (N. D. Cheronis und M. C. Zymaris; A. Saifer, F. Valenstein und J. Hughes) . . . . . 460
Mikrobiologische Bestimmung von Mesoinosit mit Hilfe des Neurospora crassa-Testes (C. Helleu) . . . . . 460
Bestimmung von Cholesterin in Gegenwart überschüssiger Glyceride (P. Mandel, R. Bieth und C. Vroussos) . . . . . 461
Klinische Methode zur Messung der neutralen Gesamt-17-Ketosteroide im Harn (M. S. Kafka und Ph. K. Bondy; M. Masuda und H. C. Thuline) . 461
Colorimetrische Bestimmung von 3-Hydroxykynurenin in menschlichem Harn (R. R. Brown; R. R. Brown und J. M. Price) . . . . . 462
Absorptionsspektroskopische und papierchromatographische Bestimmung von 3-Amino-1,2,4-triazol in biologischem Material (F. O. Green und R. N. Feinstein) . . . . . 462
Trennung von Adenin, Adenosin, Adenosinmono-3-phosphat, Adenosinmono-5-phosphat, Adenosindiphosphat, Adenosintriphosphat, Hypoxanthin, Inosin, Inosinmono-, -di- und -triphosphat, Ortho- und Pyrophosphat (P. Cerletti, P. L. Ipata und N. Siliprandi) . . . . . 462
Bestimmung der Sialinsäuren (L. Svennerholm; L. Svennerholm) . . . . 463
Bestimmung von Amylase in Körperflüssigkeiten (B. W. Smith und J. H. Roe; B. W. Smith und J. H. Roe; M. Somogyi) . . . . . 463

Seite

## 5. Toxikologische Analyse

Papierchromatographischer Nachweis von Barbituraten und anderen Schlafmitteln in toxikologischen Fällen (J. Bäumler; J. Bäumler) . . . . . 77
Nachweis und Bestimmung von Veronal im Inhalt eines Exanthems (G. Adebahr und G. Reissland) . . . . . 78
Nachweis von Schlafmitteln in Organteilen und Körperausscheidungen (H. J. Bauer; F. Lüdy-Tenger; W. Lang und H. Stephan) . . . . . 78
Nachweis renaler Ausscheidungsprodukte toxikologisch wichtiger Arzneistoffe (E. Vidic; G. Cronheim und P. A. Ware; E. Vidic) . . . . . 79
Neues Reagens zur Unterscheidung von Morphinderivaten bei forensisch-toxikologischen Untersuchungen (E. Vidic) . . . . . 80
Nachweis von E 605 (E. Burger) . . . . . 80
Elektrochromatophoretische Isolierung von Alkaloiden aus biologischem Material bei forensischen Untersuchungen (Ch. L. Brown und P. L. Kirk) 464

Namen- und Sachverzeichnis . . . . . 465

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

# Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators

## Part II*

## Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS). Cerimetric Determination of Uranium(IV), Molybdenum(V) and Arsenic(III)

By

T. P. Sastri and G. Gopala Rao

*(Eingegangen am 21. März 1958)*

In the first part of this series the authors[6] have described the use of copper phthalocyanine tetrasulphonic acid as an inside indicator in the titration of iron(II) and ferrocyanide. We have now investigated the conditions under which the dye can be used as a satisfactory indicator in the titration of uranium(IV), molybdenum(V) and arsenic (III) by ceric sulphate.

### Cerimetric Titration of Uranium (IV)

Willard and Young[8] proposed the titration of uranium (IV) with ceric sulphate at 50° C, using ferroin as indicator. Birnbaum and Edmonds[1] reported that the titration is unsatisfactory due to the dissociation of the indicator at 50° C. But they found that the titration can be carried out satisfactorily at the room temperature, if some phosphoric acid is added to the mixture before the titration is started. Panduranga Rao, Murty and Gopala Rao[7] have investigated the use of diphenylamine, diphenylbenzidine, diphenylamine sulphonic acid and N-phenyl anthranilic acid as inside indicators in the titration of uranium (IV) with ceric sulphate at the room temperature (28° C). They found that these indicators function satisfactorily, when the acidity of the solution is kept between 0.5 N to 1.0 N, with respect to sulphuric acid or hydrochloric acid, and 3 to 5 ml of syrupy phosphoric acid are added to 50 ml of the solution, containing from 10 to 25 mg of uranium. They observed that the acidity cannot be increased beyond 1.0 N, excepting in the case of the ferroin indicator. It has been found that even in the case of the ferroin indicator, the acidity should not be increased beyond 2.0 N. In view of the unsatisfactory functioning of the known indicators in this titration, we have now made a study of the use of Cu-PTS indicator.

*Materials.* The uranium(IV) solution is prepared by the reduction of a 0.1 M uranyl acetate solution, containing 2% sulphuric acid, in a Jones reductor. A rapid stream of air is then passed through the reduced solution for about ten minutes to

* Part I: G. Gopala Rao and T. P. Sastri, this journal **160**, 109 (1958).

oxidize any uranium(III) to the uranium(IV) state. The solution is then made up to a known volume and standardised by the method of Kolthoff and Lingane[5].

*Cu-PTS indicator.* A 0.1 per cent solution of the dye has been prepared and kept as a stock solution. One or two drops of this solution are added for every 50 or 60 ml of the titration mixture. The indicator solution does not show any deterioration even after several months.

It has already been stated in Part I that copper phthalocyanine tetrasulphonic acid functions as a reversible oxidation-reduction indicator through the formation of an intermediate pink compound. When a dilute ceric sulphate solution is added dropwise to a solution of the dye in dilute sulphuric acid or hydrochloric acid medium, a transitory pink flash is observed, which disappears on stirring. This behaviour continues, until all the dye is oxidized. At the end point, with a slight excess of ceric sulphate, the pink compound soon passes into a colorless one. But if one adds a slight excess of ferrous sulphate solution immediately after the pink flash is obtained, the semioxidised pink compound $(Cu\text{-}PTS)^+$ is reduced and the original turquoise blue color of the dye is restored. It is possible to repeat this reversible oxidation and reduction of the dye several times, provided the ferrous sulphate is added immediately after the formation of the transient pink color. Otherwise, the pink intermediate passes into an irreversible colorless compound. However, it has been observed by us that the life period of the pink intermediate increases by lowering the temperature. Experiments have been conducted to ascertain the speed of reaction of uranium (IV) with the pink intermediate compound $(Cu\text{-}PTS)^+$ because this has an important bearing on the reversible action of the indicator in the cerimetric titration of uranium (IV). For this purpose a solution of the pink intermediate compound at 2° C is obtained by the oxidation of a solution of Cu-PTS in 1.0 N sulphuric acid (cooled in ice) with a dilute solution of ceric sulphate. The results obtained on this reaction under different conditions can be summarised as follows:

1. $(Cu\text{-}PTS)^+ + \text{uranium(IV)} \longrightarrow Cu\text{-}PTS$ — slow
2. $(Cu\text{-}PTS)^+ + \text{uranium(IV)} \xrightarrow{\text{phosphoric acid}} Cu\text{-}PTS$ — somewhat rapid
3. $(Cu\text{-}PTS)^+ + \text{uranium(IV)} \xrightarrow{\text{trace of } Ce^{IV}} Cu\text{-}PTS$ — somewhat rapid
4. $(Cu\text{-}TPS)^+ + \text{uranium(IV)} \xrightarrow[\text{trace of } Ce^{IV}]{\text{phosphoric acid}} Cu\text{-}PTS$ — very rapid

Because of the low speed of the reaction between the intermediate oxidation product and uranium (IV) a premature end point results. From equation (2) above, it is seen that the addition of phosphoric acid accelerates the reaction (1) but not sufficiently rapidly to enable a successful titration. We have also observed that the addition of a trace of $Ce^{IV}$ accelerates the reduction of the pink intermediate compound by uranium (IV); this means that the rapid reaction between cerium (IV)

and uranium (IV) induces the slow reaction between the pink intermediate and the uranium (IV). This is shown in equation (3), But even this induction is not rapid enough to enable a successful titration. This induction becomes sufficiently rapid only in the presence of phosphoric acid; and under these conditions we have found that the reversibility of the indicator-function is excellent. From these experiments, we are to conclude that the titration of uranium (IV) with ceric sulphate is possible in 2 N sulphuric acid only in the presence of phosphoric acid (2.5 to 3 ml of syrupy phosphoric for every 60 ml of the titration mixture).

The following procedure is therefore recommended: About 5 to 10 ml of the uranium(IV) solution is taken in an Erlenmeyer flask, then 10 ml of about 4 N sulphuric acid is added followed by two drops of a 0.1 per cent solution of Cu-PTS indicator and 2.5 to 3.0 ml of syrupy phosphoric acid. The mixture is diluted to about 60 ml and then treated with the standard ceric sulphate solution. Some typical results are recorded in Table 1.

Table 1. *Amount of Uranium (IV) Found in Millimols*

| Titration of uranium (IV) adding $Fe^{III}$ in excess and using ferroin indicator | Direct titration of uranium (IV) using ferroin indicator | Direct titration of uranium (IV) using Cu-PTS indicator |
|---|---|---|
| 0.0283 | 0.0283 | 0.0282 |
| 0.0563 | 0.0563 | 0.0564 |
| 0.0842 | 0.0842 | 0.0840 |
| 0.1122 | 0.1122 | 0.1120 |
| 0.1683 | 0.1683 | 0.1681 |

From the above Table 1 it is seen that the results obtained with the copper phthalocyanin tetrasulphonic acid (Cu-PTS) indicator are in good agreement with those obtained with the ferroin indicator. The Cu-PTS indicator has a definite advantage over the ferroin indicator in the titration of 0.01 N solutions. With the ferroin indicator it is necessary to carry out the titration slowly towards the equivalence point even with the addition of phosphoric acid as suggested by Birnbaum and Edmonds. Moreover, an indicator correction of 0.12 ml of 0.01 M ceric sulphate solution is necessary for every drop of 0.025 M ferroin solution, whereas with the Cu-PTS indicator a correction of 0.02 ml is sufficient.

## Cerimetric Determination of Molybdenum (V)

The molybdenum(V) solution has been prepared as follows. An approximately 0.05 M solution of ammonium molybdate is prepared by dissolving 9 g of Merck, G. R., sample of ammonium molybdate in 1 litre of 3 N hydrochloric acid. About 100 ml of this solution is transferred into a 250 ml bottle containing 30 ml of pure mercury. The bottle is then vigorously shaken by hand for five to ten minutes. The solution is decanted from the mercury on to a filter and the filtrate received in a 600 ml measuring flask and made up to the mark. The solution is standardised by titration with ceric sulphate using ferroin as indicator by the method of Furman and Murray[3] and improved by Birnbaum and Walden[2].

We have now carried out experiments to see, if the Cu-PTS indicator can be used as an inside indicator in this titration. From a number of preliminary experiments it has been ascertained that the direct titration of molybdenum (V) by ceric sulphate is possible in a medium containing sulphuric acid (from 0.5 N to 3.0 N), provided a minimum amount of 3 ml of syrupy phosphoric acid is added for every 100 ml of the titration mixture. When 2 drops of the 0.1 per cent Cu-PTS indicator are added, the mixture attains a green color which changes to blue when most of the $Mo^{V}$ is oxidized. At the end point, the usual pink flash appears becoming colorless in one or two seconds. In the absence of phosphoric acid, the pink flash appears prematurely about 1.0 ml before the true equivalence point. Some typical results are given in Table 2.

*Table 2*

| $Mo^{V}$ taken millimols | $Mo^{V}$ obtained millimols |
|---|---|
| 0.0847 | 0.0848 |
| 0.1130 | 0.1132 |
| 0.2101 | 0.2095 |
| 0.4201 | 0.4203 |
| 0.6302 | 0.6310 |
| 0.8402 | 0.8400 |

In the titration of $Mo^{V}$ with ceric sulphate, we find that the Cu-PTS indicator has some advantages over the ferroin indicator. While employing the latter indicator, it is necessary to maintain the overall acid concentration at least at 2.0 N. Moreover, the ferroin indicator is not suitable in titrations where the $Mo^{VI}$ concentration exceeds 0.01 Molar at the end point. The Cu-PTS indicator is not subject to these limitations.

## Cerimetric Titration of Arsenic (III)

The reaction between $As^{III}$ and ceric sulphate is slow at the room temperature. To get over this difficulty, Willard and Young[8] carried out the titration in hydrochloric acid medium employing iodine monochloride as catalyst and ferroin as indicator, heating to 50° C towards the close of the titration. We have now found that Cu-PTS cannot be used as redox incdiator under the same conditions. Hence, we adopted the method proposed by Gleu[4], according to which $As^{III}$ can be titrated in sulphuric acid medium using several drops of 0.01 M osmium tetroxide solution as catalyst. We found that Cu-PTS can be successfully employed as inside indicator in this titration. The titration is possible in the cold in a medium which is 1.0 N with respect to sulphuric acid, provided five to six drops of 0.01 M osmium tetroxide solution are added to about 60 ml of the titration mixture. The indicator correction has been found to be negligible both with 0.1 N and 0.01 N solutions, provided the indicator is

*Table 3*

| Amount of $As^{III}$ taken (potentiometric end point) millimols | Amount of $As^{III}$ found (Cu-PTS indicator) millimols |
|---|---|
| 0.0510 | 0.0511 |
| 0.1275 | 0.1275 |
| 0.2550 | 0.2546 |
| 0.3825 | 0.3828 |
| 0.5100 | 0.5094 |

added towards the close (0.5 ml or so) of the titration. If the indicator is added from the start it is likely to be oxidised to the irreversible stage. Typical results are given in Table 3.

The mechanism of the indicator action in this titration can be represented by the following scheme:

1. Cu-PTS $+ Ce^{IV} \longrightarrow$ Cu-PTS$^+$ rapid
2. (Cu-PTS)$^+ + As^{III} \longrightarrow$ Cu-PTS$^+$ slow
3. (Cu-PTS)$^+ + As^{III} \xrightarrow{OsO_4}$ Cu-PTS$^+$ slow
4. (Cu-PTS)$^+ + As^{III} \xrightarrow{Ce^{IV}}$ Cu-PTS$^+$ slow
5. (Cu-PTS)$^+ + As^{III} \xrightarrow[OsO_4]{Ce^{IV}}$ Cu-PTS$^+$ rapid.

The experiments represented by equations 2, 3, 4 and 5 have been made at 2° C with the pink semi-oxidation product of Cu-PTS. It is seen from the authors' experiments that the pink compound (Cu-PTS)$^+$ is only slowly reduced by arsenic (III) to give the original copper phthalocyanine sulphonic acid. The speed of reduction is not very much increased by osmium tetroxide. However, the interesting observation was made that, if a small fraction of a drop of 0.01 N ceric sulphate solution is added to the mixture containing semioxidised indicator + arsenic (III) + osmium tetroxide, the pink intermediate compound is reduced quickly to the original turquoise blue Cu-PTS. This shows that the reaction between the semi oxidised indicator and $As^{III}$ is induced by the reaction between $As^{III}$ and $Ce^{IV}$ only when the latter is catalysed by osmium tetroxide.

## Standardisation of 0.01 N Ceric Sulphate Solutions with Arsenious Oxide as Primary Standard Using Cu-PTS as Indicator

Arsenious oxide is one of the most convenient of primary standards available for the standardisation of ceric sulphate. Dilute solutions of ceric sulphate of the strength of 0.01 N are often desirable. WILLARD and YOUNG employed ferroin for the standardization of such dilute solutions of ceric sulphate using arsenious acid as the primary standard. But with dilute solutions, the ferroin indicator requires significant indicator corrections. But the author has found that the Cu-PTS indicator gives results which are in good agreement with the potentiometric titration

Table 4.

*Standardisation of 0.01 N Ceric Sulphate Solution*

| Ceric sulphate solution | | Normality | |
|---|---|---|---|
| | | potentiometric | new indicator |
| Solution A | | 0.009738 | 0.009747 |
| | | 0.009747 | 0.009747 |
| | | 0.009729 | 0.009738 |
| | Mean | 0.009738 | 0.009744 |
| Solution B | | 0.01018 | 0.01019 |
| | | 0.01018 | 0.01019 |
| | | 0.01018 | 0.01021 |
| | Mean | 0.01018 | 0.01020 |

data, without the need for any indicator correction. A series of titrations have been carried out using this indicator. Typical results are give in Table 4 (p. 5).

**Summary**

1. Conditions have been developed for the titration of uranium (IV), molybdenum (V) and arsenic (III) at the room temperature with ceric sulphate, employing copper phthalocyanine sulphonic acid as indicator.

2. The indicator gives a sharp, sensitive and unmistakable color change at the end point passing from turquois blue to colorless through a pink flash.

3. Although the indicator is not reversible, it has some advantages such as (1) small indicator correction (2) low cost and easy availability (3) great stability of the indicator solution.

**Acknowledgment.** One of us, Dr. T. P. Sastri desires to thank the Gov. of India for the award of a Research Scholarship.

**References**

[1] Birnbaum, N., and S. M. Edmonds: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 155 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **124**, 120 (1942). — [2] Birnbaum, N., and G. H. Walden: J. Amer. chem. Soc. **60**, 64 (1938); cf. Z. analyt. Chem. **117**, 344 (1939). — [3] Furman, N. H., and W. M. Murray: J. Amer. chem. Soc. **43**, 2372 (1921). — [4] Gleu, K.: Z. analyt. Chem. **95**, 305 (1933). — [5] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: J. Amer. chem. Soc. **55**, 1871 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **99**, 121 (1934). — [6] Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri: Z. analyt. Chem. **160**, 109 (1958). — [7] Rao, V. Pandu-ranga, B. V. S. R. Murty and G. Gopala Rao: Z. analyt. Chem. **147**, 99, 161 (1955); **150**, 401 (1956). — [8] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3260 (1933).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

---

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

# Analytische Anwendungen der ascorbinometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat(III)

Teil I

## Ascorbinometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(II)-, Chromat- und Permanganationen

Von

**L. Erdey und G. Svehla**

*(Eingegangen am 29. März 1958)*

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über eine ascorbinometrische Hexacyanoferrat(III)-bestimmung[5]. Die Genauigkeit und Einfachheit der Methode, sowie das günstige Redoxpotential des Systems Hexacyanoferrat(III)-Hexacyanoferrat(II) legten den Gedanken nahe,

einige mit Ascorbinsäure direkt nicht bestimmbare Ionen in Anwesenheit des Systems Hexacyanoferrat(III)-Hexacyanoferrat(II) als eines vermittelnden Redoxsystems ascorbinometrisch zu bestimmen.

Das Redox-Normalpotential des Systems

$$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

nimmt im $p_H$-Bereich 0—2,5 ab[11], von da an bleibt es unverändert. Der Redox-Normalpotentialwert beträgt über $p_H$ 2,5 0,43 Volt, bei $p_H$ 0 ungefähr 0,6 Volt. Der letzte Wert liegt in der Nähe des Redox-Normalpotentialwertes des Systems Jod-Jodid.

Um Ionen zu bestimmen, die das System Hexacyanoferrat(III)-Hexacyanoferrat(II) oxydieren, gibt man eine überschüssige Menge von Kaliumhexacyanoferrat(II) zu der zu bestimmenden Lösung und titriert die entstehenden Hexacyanoferrat(III)-ionen, deren Menge dem zu bestimmenden Ion äquivalent ist, mit Ascorbinsäure.

Ionen, die das System Hexacyanoferrat(III)-Hexacyanoferrat(II) reduzieren, lassen sich bestimmen, indem man der Lösung eine bekannte überschüssige Menge von Hexacyanoferrat(III) zufügt und den unverbrauchten Rest mit Ascorbinsäure zurücktitriert.

Das Redoxsystem Hexacyanoferrat(III)-Hexacyanoferrat(II) kann also gleich dem System Jod-Jodid analytisch mannigfaltig verwertet werden. Im folgenden berichten wir über die ascorbinometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(II), Chromat und Permanganat.

## Reagentien und Lösungen

*0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung.* Sie wurde nach Erdey u. Bodor[4] bereitet, indem man 8,9 g Ascorbinsäure in 1 Liter in Glasapparatur destilliertem Wasser auflöste. Den Titer der Lösung stellte man auf Kaliumjodat ein. 20 ml 0,1 n Kaliumjodatlösung versetzte man mit 5 ml 2 n Salzsäure und wenig Kaliumjodid und titrierte das entstehende Jod bis zur Farblosigkeit mit Ascorbinsäurelösung. Den Ascorbinsäuretiter muß man täglich neu bestimmen.

*2,6-Dichlorphenolindophenolindicator.* Eine 0,1%ige wäßrige Lösung des Indicators kann drei Wochen hindurch aufbewahrt und benutzt werden. Man kann den Indicator auch in fester Form anwenden. Hierzu vermischt man das 2,6-Dichlorphenolindophenol gründlich mit feingepulvertem Natriumchlorid im Verhältnis von 1 : 500.

Die *Kaliumhexacyanoferrat(II)- und Kaliumpermanganatlösungen* bereitete man aus reinsten Chemikalien wie üblich und bestimmte ihren Wirkungswert mit Permanganat bzw. Oxalat. Die *Kaliumdichromatlösung* stellte man durch Einwaage her. Die zur Zersetzung des überschüssigen Nitrits bei der Hexacyanoferrat(II)-bestimmung angewandte *Amidosulfonsäure* ist im Handel erhältlich, man kann sie aber auch leicht rein herstellen (vgl. [2]).

## Bestimmung von Hexacyanoferrat(II)-ionen

Man oxydiert die Hexacyanoferrat(II)-ionen in saurer Lösung mit Nitrit[3,15]:

$$2\,Fe(CN)_6^{4-} + 4\,H^+ + 2\,NO_2^- = 2\,Fe(CN)_6^{3-} + 2\,NO + 2\,H_2O$$

und bestimmt die entstandenen Hexacyanoferrat(III)-ionen nach Zersetzung des überschüssigen Nitrits ascorbinometrisch. Zur Zersetzung des Nitritüberschusses verwendet man zweckmäßig Amidosulfonsäure, die mit Nitritionen schon in der Kälte schnell und ohne störende Nebenreaktionen reagiert:

$$H_2NSO_3H + HNO_2 = H_2SO_4 + N_2 + H_2O$$

Die Zersetzung des Nitritüberschusses mit Harnstoff kann hier nicht empfohlen werden, da die Nitrit-Harnstoffreaktion nur in heißer Lösung vollständig ist, wobei aber bereits die Gefahr der Zersetzung von Hexacyanoferrat(III) vorliegt.

Wir empfehlen folgende *Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-ionen.* Man versetzt die 100—500 mg $Fe(CN)_6^{4-}$ enthaltende Lösung mit 0,5 g Kalium- oder Natriumnitrit und 10 ml n Salzsäure, läßt die Lösung, die eine gelbe Farbe angenommen hat, unter Schütteln 1—2 min stehen und versetzt dann mit 1 g Amidosulfonsäure. Nach Beendigung der Gasentwicklung rührt man noch einmal gründlich um und fügt zur Lösung 4—5 g Kalium- oder Natriumhydrogencarbonat. Kühlt sich die Lösung dabei bedeutend ab, so erwärmt man sie auf Zimmertemperatur. Nun versetzt man mit 1 ml 0,1%iger Dichlorphenolindophenollösung (oder mit 0,5 g festem Indicator gemisch) und titriert mit Ascorbinsäuremaßlösung. 10—50 mg $Fe(CN)_6^{4-}$ werden mit 0,01 n, 50—500 mg mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. Im Laufe der Titration wird die ursprünglich grüngelbe Farbe der Lösung allmählich grünblau. In der Nähe des Endpunktes erscheint eine azurblaue Farbe, die dann im Endpunkte auf Einwirkung eines Tropfens der Maßlösung vollständig verschwindet. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung entspricht 21,196 mg $Fe(CN)_6^{4-}$.

*Tabelle 1*

| $Fe(CN)_6^{4-}$ mg | | Abweichung | |
|---|---|---|---|
| gegeben | gefunden | mg | % |
| titriert mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung | | | |
| | 457,8 | — 2,8 | — 0,6 |
| | 461,9 | + 1,3 | + 0,3 |
| | 461,6 | + 1,0 | + 0,2 |
| | 459,5 | — 1,1 | — 0,2 |
| | 459,3 | — 1,3 | — 0,3 |
| | 460,2 | — 0,4 | — 0,1 |
| 460,6 | 459,5 | — 1,1 | — 0,2 |
| | 460,0 | — 0,6 | — 0,1 |
| | 460,0 | — 0,6 | — 0,1 |
| | 461,0 | + 0,4 | + 0,1 |
| | 462,1 | + 1,5 | + 0,3 |
| | 459,5 | — 1,1 | — 0,2 |
| Mittelwert | 460,2 | — 0,4 | — 0,1 |
| Titriert mit 0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung | | | |
| | 37,00 | — 0,33 | — 0,8 |
| | 37,11 | — 0,22 | — 0,5 |
| | 36,89 | — 0,44 | — 1,1 |
| 37,33 | 37,11 | — 0,22 | — 0,5 |
| | 37,11 | — 0,22 | — 0,5 |
| | 37,33 | — | — |
| Mittelwert | 37,09 | — 0,24 | — 0,6 |

Einige Ergebnisse derartiger Bestimmungen sind in Tab. 1 dargestellt. Im 0,1 n Maß beträgt der mittlere Fehler 0,3%, der mittlere Fehler des Mittelwertes 0,1%. Die Genauigkeit im 0,01 n Maß ist etwas geringer.

Der schnelle und stöchiometrische Ablauf der Nitrit-Hexacyanoferrat-(II)-Reaktion veranlaßte uns, auch die ascorbinometrische Bestimmung von Nitrit und von Säure zu versuchen. Obwohl Romón[14] laut Literaturangaben auf Grund der erwähnten Reaktion schon eine potentiometrische Bestimmung von Nitrit und Hexacyanoferrat(II) durchgeführt hat (näheres konnten wir nicht er-

fahren) sahen wir bald ein, daß auf dieser Grundlage die Ausarbeitung einer einfachen Methode für Nitrit nicht gelingen kann. Im Laufe der Reaktion entsteht nämlich NO, das durch den Sauerstoffgehalt der Lösung bzw. der Luft sofort zu $NO_2$ oxydiert wird, welches salpetrige Säure bildet. Letztere oxydiert weitere Hexacyanoferrat(II)-ionen. Wir erhielten deshalb stets einen 150—200% betragenden Maßlösungsüberverbrauch. Eine vorherige Entlüftung der Nitritlösung verursachte dagegen eine meßbare Nitritzersetzung. Eine ascorbinometrische Säurebestimmung hätte unter vorliegenden Umständen keine praktische Bedeutung.

### Bestimmung von Chromationen

Chromat- bzw. Dichromationen reagieren mit Hexacyanoferrat(II) in saurer Lösung unter Bildung von Chrom(III)- und Hexacyanoferrat(III)-ionen:

$$CrO_4^{2-} + 3\ Fe(CN)_6^{4-} + 8\ H^+ = Cr^{3+} + 3\ Fe(CN)_6^{3-} + 4\ H_2O.$$

Über diese Reaktion berichtete schon SCHÖNBEIN[16] im Jahre 1843. Später wandten sie MEYER u. KIELBASINSKI[12] sowie SOMEYA[17] zur potentiometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat(II)-ionen an. Die Reaktion läuft in genügend saurer Lösung schnell und stöchiometrisch ab. Vor der ascorbinometrischen Bestimmung der entstandenen Hexacyanoferrat(III)-ionen muß man die Lösung neutralisieren[5]. Das Ausfallen eines Chromhydroxydniederschlages während der Neutralisation wird durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kaliumfluorid verhindert. Die Chromatlösung muß verdünnt werden, um die Umkehrung der Reaktion im Laufe der Neutralisation zu vermeiden und um die Farbintensität der Chrom(III)-lösung, die den Indicatorumschlag stört, zu vermindern (aus demselben Grund verdünnt man die Lösung auch bei der jodometrischen Chromatbestimmung). Die Geschwindigkeit der Chromat-Cyanoferrat(II)-reaktion ist in der verdünnten Lösung aber ziemlich gering, deshalb muß man die Lösung vor der Bestimmung erwärmen.

*Arbeitsvorschrift zur Chromatbestimmung.* Man verdünnt die 5—200 mg Chromat enthaltende Lösung mit 200 ml Wasser, fügt 10 ml 2 n Salzsäure, 5 ml 20%ige Kaliumfluoridlösung sowie 1—2 g festes Kaliumhexacyanoferrat(II) zu und rührt, bis sich das Kaliumhexacyanoferrat(II) aufgelöst hat; dann ist auch die Reduktion des Chromats völlig abgelaufen. Nun gibt man zur Lösung 4—5 g festes Kalium- oder Natriumhydrogencarbonat, erwärmt auf 45—50° C, versetzt mit 1 ml 0,1%iger Dichlorphenolindophenollösung (oder mit 0,1 g festem Indicatorgemisch) und titriert mit Ascorbinsäuremaßlösung bis zur Farblosigkeit. Der Farbumschlag ist genau so scharf wie bei der jodometrischen Bestimmung. 5—20 mg Chromat werden mit 0,01 n, 20—200 mg mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung entspricht 3,867 mg $CrO_4^{2-}$ oder 3,600 mg $Cr_2O_7^{2-}$.

Einige Ergebnisse derartiger Bestimmungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Im 0,1 n Maß beträgt der mittlere Fehler der Einzelbestimmung 0,1%, der mittlere Fehler des Mittelwertes 0,03%. Die Genauigkeit im 0,01 n Maß ist etwas geringer.

*Tabelle 2*

| $CrO_4^{2-}$ mg gegeben | gefunden | Abweichung mg | % |
|---|---|---|---|
| titriert mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung | | | |
| | 94,81 | —0,04 | —0,04 |
| | 94,93 | +0,08 | +0,08 |
| | 94,78 | —0,07 | —0,07 |
| | 94,74 | —0,11 | —0,11 |
| | 94,86 | +0,01 | +0,01 |
| | 94,81 | —0,04 | —0,04 |
| 94,85 | 94,78 | —0,07 | —0,07 |
| | 94,86 | +0,01 | +0,01 |
| | 94,81 | —0,04 | —0,04 |
| | 94,86 | +0,01 | +0,01 |
| | 94,97 | +0,12 | +0,12 |
| | 94,93 | +0,08 | +0,08 |
| | 94,90 | +0,05 | +0,05 |
| Mittelwert | 94,85 | 0,00 | 0,00 |
| Titriert mit 0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung | | | |
| | 8,60 | +0,03 | +0,3 |
| | 8,65 | +0,08 | +0,8 |
| | 8,60 | +0,03 | +0,3 |
| 8,57 | 8,58 | +0,01 | +0,1 |
| | 8,59 | +0,02 | +0,2 |
| | 8,55 | —0,02 | —0,2 |
| Mittelwert | 8,60 | +0,03 | +0,3 |

*Tabelle 3*

| Einwaage $K_2Cr_2O_7$ g | Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäurelösung ml | Faktor |
|---|---|---|
| 0,1230 | 24,48 | 1,0246 |
| 0,1052 | 20,79 | 1,0319 |
| 0,1472 | 28,91 | 1,0383 |
| 0,1012 | 19,96 | 1,0340 |
| 0,1092 | 21,57 | 1,0324 |
| 0,1374 | 27,26 | 1,0279 |
| 0,0928 | 18,29 | 1,0347 |
| 0,1201 | 23,73 | 1,0321 |
| 0,1101 | 21,69 | 1,0352 |
| 0,1204 | 23,83 | 1,0303 |
| 0,0926 | 18,31 | 1,0313 |
| 0,1446 | 28,61 | 1,0307 |
| | Mittelwert: | 1,0320 |

Das Verfahren ermöglicht den Ascorbinsäuretiter auf festes, analysenreines Kaliumdichromat einzustellen. Hierzu werden etwa 0,15 g Kaliumdichromat (die etwa 30 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung entsprechen) in Wasser gelöst und nach obiger Vorschrift mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. Hat man Eg $K_2Cr_2O_7$ eingewogen und V ml Maßlösung verbraucht, so erhält man den Faktor f aus der Gleichung:

$$f = 1000\ E/4{,}9037\ V = 203{,}93\ E/V.$$

Ergebnisse einiger Faktorbestimmungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Faktor derselben Lösung auf Kaliumjodat eingestellt ergibt sich zu 1,0303. Die Abweichung zwischen den beiden Faktoren beträgt 0,17%, der mittlere Fehler der Einzelbestimmung 0,3%, der mittlere Fehler des Mittelwertes 0,1%.

### Bestimmung von Permanganationen

Permanganationen reagieren mit Hexacyanoferrat(II) in saurer Lösung unter Bildung von Mangan(II)- und Hexacyanoferrat(III)-ionen:

$$MnO_4^- + 5\ Fe(CN)_6^{4-} + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe(CN)_6^{3-} + 4\ H_2O$$

Die Reaktion wurde zuerst von de Haen[8] zur permanganometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat(II) angewandt. Seine Methode wurde von Gintl[6], Grützner[7] und später Bollenbach[1] verbessert, von

Kelley u. Bohn[9], Kolthoff[10] sowie Müller u. Lauterbach[13] potentiometrisch durchgeführt.

Die Reduktion der Permanganationen durch Hexacyanoferrat(II) geht nur in saurem Medium schnell vor sich, die ascorbinometrische Titration der Cyanoferrat(III)-ionen muß man dagegen in neutralem Medium ausführen. Bei der Neutralisation scheidet sich ein $K_2MnFe(CN)_6$-Niederschlag aus, der teils wegen seiner Farbe, teils wegen Okklusion stört. Die Ausscheidung des Niederschlages kann man verhindern, indem man zu der schon reduzierten aber noch sauren Lösung ein wenig ÄDTA-Lösung gibt. Im Laufe der Neutralisation scheidet sich zwar auch in diesem Falle ein wenig Niederschlag aus, der sich aber beim Umrühren leicht auflöst. Erfolgt die Zugabe von ÄDTA vor Ablauf der Permanganat-Cyanoferrat(II)-reaktion, so reduziert es einen Teil des Permanganats und verursacht auf diese Weise einen bedeutenden negativen Fehler. Die im Laufe der Reaktion entstehenden Hexacyanoferrat(III)-ionen werden hingegen in saurer Lösung durch ÄDTA nicht reduziert; die Lösungen zeigen auch nach mehreren Tagen keine Änderungen. In neutralem Medium tritt sehr langsame, in alkalischem Medium bedeutend raschere $[Fe(CN)_6]^{-3}$-Reduktion ein. Die sauren Lösungen können daher ruhig beiseite gestellt werden (bei Serienanalysen kann man z. B. bis zu diesem Schritt die Lösungen alle vorbereiten). Nach der Neutralisation muß man aber die Lösungen rasch innerhalb 5 min titrieren.

*Arbeitsvorschrift für die Permanganatbestimmung.* Zu der neutralen Lösung, die 10—100 mg Permanganat enthält, fügt man 5 ml 0,1 n Schwefelsäure und 2 g festes Kaliumhexacyanoferrat(II). Nach dem Ablauf der Reaktion (d. h. nach dem Verschwinden der Permanganatfarbe) gibt man 2 g Natriumacetat und 10 ml 10%ige ÄDTA-Lösung zur Lösung, die man nun mit 0,1 n Natriumhydroxydlösung bis zur beginnenden Niederschlagsausscheidung neutralisiert. Die Lösung wird nach Umschütteln in 15 sec klar. Endlich versetzt man die Lösung mit 1 ml 0,1%iger Dichlorphenolindophenollösung (oder mit 0,5 g festem Indicatorgemisch) und titriert mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zur Farblosigkeit. Die Titration muß man nach der Neutralisation innerhalb 5 min ausführen. Man darf die Lösungen nicht erwärmen. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung entspricht 2,379 mg $MnO_4^-$.

*Tabelle 4*

| $MnO_4^-$ mg | | Abweichung | |
|---|---|---|---|
| gegeben | gefunden | mg | % |
| | 57,81 | + 0,02 | + 0,04 |
| | 57,76 | — 0,03 | — 0,05 |
| | 57,71 | — 0,08 | — 0,14 |
| | 57,69 | — 0,10 | — 0,17 |
| | 57,74 | — 0,05 | — 0,09 |
| | 57,67 | — 0,12 | — 0,21 |
| 57,79 | 57,81 | + 0,02 | + 0,04 |
| | 57,81 | + 0,02 | + 0,04 |
| | 57,79 | 0,00 | 0,00 |
| | 57,81 | + 0,02 | + 0,04 |
| | 57,81 | + 0,02 | + 0,04 |
| | 57,76 | — 0,03 | — 0,05 |
| Mittelwert | 57,76 | — 0,03 | — 0,05 |

Einige Ergebnisse von Permanganatbestimmungen sind in der Tab. 4 zusammengestellt. Der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt 0,08%, der mittlere Fehler des Mittelwertes 0,03%. Im 0,01 n Maß

kann die Bestimmung mit der erforderlichen Genauigkeit (1%) nicht durchgeführt werden.

Das ascorbinometrische Verfahren ist auch zur Bestimmung weiterer oxydierender und reduzierender Stoffe geeignet. Wir hoffen bald über die ascorbinometrische Bestimmung von Halogenen, Hypohalogeniten, Bromat, Jodat, Cer(IV), Arsen(V), Antimon(V), Zinn(IV), Kobalt(III) Titan(III), Vanadium(IV), Wasserstoffperoxyd, Persulfat, Dithionit und Thiosulfat berichten zu können.

## Zusammenfassung

Auf Grund der schon früher veröffentlichten ascorbinometrischen Hexacyanoferrat(III)-bestimmung wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Hexacyanoferrat(II), Chromat und Permanganat ausgearbeitet. Hexacyanoferrat(II) wird in saurer Lösung durch Nitrit oxydiert und das entstehende Hexacyanoferrat(III) nach Zersetzung des überschüssigen Nitrits ascorbinometrisch bestimmt. Chromat und Permanganat oxydieren Hexacyanoferrat(II) zu Hexacyanoferrat(III), das mit Ascorbinsäure titriert wird.

## Literatur

[1] Bollenbach, H.: diese Z. **47**, 687 (1908). — [2] Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1954, S. 386. — [3] van Deventer, C. M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 589 (1893). — [4] Erdey, L., u. E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); vgl. diese Z. **137**, 293 (1952/53). — [5] Erdey, L., u. G. Svehla: diese Z. **150**, 407 (1956). — [6] Gintl, W. F.: J. prakt. Chem. **101**, 360 (1867). — [7] Grützner, B.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **240**, 69 (1902). — [8] de Haen, E.: Liebigs Ann. Chem. **90**, 160 (1854). — [9] Kelley, G. L., u. R. T. Bohn: J. Amer. chem. Soc. **41**, 1776 (1919). — [10] Kolthoff, I. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 343 (1922). — [11] Kolthoff, I. M.: Z. anorg. allg. Chem. **110**, 143 (1919). — [12] Meyer, E., u. W. Kielabsinski: Z. Farben Textilchem. **2**, 114 (1903). — [13] Müller, E., u. H. Lauterbach: diese Z. **61**, 398 (1922). — [14] Romón, J. W.: An. Real. Soc. españ. Física Quím. **28**, 1045 (1930). — [15] Schaeffer, G. C.: Liebigs Ann. Chem. **80**, 357 (1851). — [16] Schönbein, C. F.: J. prakt. Chem. **30**, 149 (1843). — [17] Someya, K.: Z. anorg. allg. Chem. **159**, 158 (1927); vgl. diese Z. **72**, 62 (1927).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest, XI. Gellért-tér 4. Dipl.-Ing. G. Svehla, Budapest, XI. Gellért-tér 4 (Ungarn)

Aus dem Zentral-Analytischen Laboratorium der N. V. Onderzoekingsinstituut „Research" (A. K. U. und damit verbundene Gesellschaften), Arnhem, Niederlande

# Beitrag zur spektrophotometrischen Bestimmung des Methanols mittels Chromotropsäure

## Beispiel der Verwendung der Varianzanalyse zur Lösung eines analytisch-chemischen Problems

Von

M. J. Maurice und B. Veen

*(Eingegangen am 31. März 1958)*

### Einführung

Schon vor zwanzig Jahren wurde von Eegriwe[11] eine Reaktion zum Nachweis des Formaldehyds beschrieben, die darauf beruht, daß Formaldehyd nach Erwärmen mit Chromotropsäure und Schwefelsäure eine Blaufärbung gibt. Diese Reaktion ist seitdem von mehreren Forschern zur quantitativen Bestimmung dieses Aldehyds benutzt worden[7,9,14]. Man hat festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen die Extinktion der blaugefärbten Lösung der Konzentration des Formaldehyds proportional ist, so daß in dieser Weise Formaldehyd spektrophotometrisch bestimmt werden kann.

Dieses Prinzip kann nach Boos[6] und Deckenbrock u. Sprick[10] zur Bestimmung des Methanols verwendet werden, indem man mit Kaliumpermanganat bei Anwesenheit von Phosphorsäure zu Formaldehyd oxydiert, der dann in der obengenannten Weise spektrophotometrisch bestimmt wird. Nach Mathers u. Pro[13] handelt es sich bei dieser Oxydation um eine Gleichgewichtsreaktion, wobei unter Gleichgewichtsbedingungen die Ausbeute an Formaldehyd nicht mehr als 50% beträgt. Die Oxydation wird als eine sehr kritische Stufe in der Bestimmung betrachtet.

Andere Verwendungen dieses Prinzips werden von Bricker u. Roberts[8] und von Lee[12] beschrieben. Die ersten Autoren benutzen die Methode zur Bestimmung ungesättigter Endgruppen, Lee[12] bestimmt Methylendioxygruppen.

Die Ansichten über die Stabilität der Chromotropsäurelösung weichen stark voneinander ab. Nach Mathers u. Pro[13] und Lee[12] soll die Reagenslösung jeden Tag frisch hergestellt werden. Bricker u. Johnson[7] teilen mit, daß die Lösung zwei Wochen haltbar ist, insoweit es die Farbbildung betrifft. Die zum Blindversuch benötigte Chromotropsäurelösung soll aber jeden Tag von neuem angesetzt werden. Nach West u.

Sen[14] zersetzt Chromotropsäure sich schnell in wäßrigen Lösungen. Boos[6] empfiehlt, die Lösung in der Kälte aufzubewahren, weil sie bei Zimmertemperatur schnell dunkel wird. Da nach Bricker u. Johnson[7] auch an die Qualität der Chromotropsäure bestimmte Anforderungen gestellt werden müssen, ist es möglich, daß die Unterschiede in den Angaben über die Stabilität der Reagenslösung mit der Qualität der von den Autoren benutzten Chromotropsäure zusammenhängen.

Um über diese Frage eine endgültige Aussage machen zu können, haben wir die Einflüsse der Qualität und der Stabilität der Reagenslösung auf die Farbbildung näher untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in dieser Arbeit mittels einer Varianzanalyse interpretiert.

## Experimenteller Teil

Zuerst wurde nach der von Deckenbrock u. Sprick[10] empfohlenen Vorschrift gearbeitet. Nach dieser Vorschrift wird Methanol mit Kaliumpermanganat in Anwesenheit von Phosphorsäure oxydiert. Nach Entfärben mit Oxalsäure wird einem aliquoten Teil Chromotropsäurelösung und 81%ige Schwefelsäure zugesetzt. Nach Erwärmen und Abkühlen wird die Extinktion bei 580 m$\mu$ gemessen. Die Schwefelsäurekonzentration der gefärbten Lösung beträgt hier 65%.

Nach dieser Arbeitsweise wurden 60 Doppelbestimmungen ausgeführt. Es ergab sich, daß die mittlere Variationsbreite* zwischen Doppelbestimmungen 0,028 Extinktionseinheiten war. Außerdem lagen 6 dieser Differenzen außerhalb der statistischen Kontrollgrenze, so daß gefolgert werden darf, daß in dieser Weise keine zuverlässigen Resultate erhalten werden. Die Ergebnisse konnten aber durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration der gemessenen Lösungen von 65% auf 88% weitgehend verbessert werden. Die mittlere Variationsbreite zwischen Doppelbestimmungen war nun 0,003 Extinktionseinheiten, berechnet aus 36 Doppelbestimmungen. Dies steht im Einklang mit der Aussage von West u. Sen[14], daß die Schwefelsäurekonzentration wenigstens 86% betragen soll, um eine optimale Farbentwicklung zu erhalten.

Unter Berücksichtigung dieser Resultate wurde die Vorschrift von Deckenbrock u. Sprick[10] folgendermaßen abgeändert:

Zu 2 ml einer wäßrigen Lösung, die 75—650 $\mu$g Methanol je ml enthielt, wurden in einem 10 ml-Meßkolben 5 ml einer 0,02 m Lösung von Kaliumpermanganat in 0,1 m Phosphorsäure zugegeben. Nach 15 min Stehen bei Zimmertemperatur setzte man 2 ml einer 0,5 m Oxalsäurelösung zu und füllte nach dem Entfärben mit Wasser bis zur Marke auf. Dieser Lösung wurde 1 ml entnommen. Nach Zugabe von 1 ml 1,5%iger wäßriger Chromotropsäurelösung und 20 ml 96%iger Schwefelsäure wurde 20 min auf 60° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 96%iger Schwefelsäure auf 25 ml verdünnt und sofort die Extinktion dieser Lösung in einer 1 cm-Küvette

* Die Variationsbreite $R$ (englisch: range) ist gleich Höchstwert minus Kleinstwert. Also: $R = x_{max} - x_{min}$.

bei 580 mμ gegen eine Blindlösung gemessen, die in derselben Weise hergestellt wurde, wobei aber 2 ml Wasser an Stelle von 2 ml Methanollösung verwendet wurden.

Damit die nachher zu erhaltenden Ergebnisse einem zur Varianzanalyse benötigten Schema entsprächen, wurden nach dieser Arbeitsweise bei drei verschiedenen Methanolmengen Bestimmungen durchgeführt unter Verwendung von drei Lösungen von Chromotropsäure

*Tabelle 1*

| Zeit | Menge Methanol in μg | Extinktion | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Chromotropsäure I | Chromotropsäure II | Chromotropsäure III |
| 1. Tag | 15,8 | 0,036 | 0,033 | 0,038 |
| | | 0,033 | 0,030 | 0,033 |
| | 63,3 | 0,123 | 0,137 | 0,132 |
| | | 0,128 | 0,137 | 0,128 |
| | 126,6 | 0,247 | 0,256 | 0,270 |
| | | 0,249 | 0,257 | 0,264 |
| 3. Tag | 15,8 | 0,022 | 0,025 | 0,029 |
| | | 0,023 | 0,022 | 0,023 |
| | 63,3 | 0,125 | 0,126 | 0,127 |
| | | 0,120 | 0,126 | 0,117 |
| | 126,6 | 0,249 | 0,257 | 0,257 |
| | | 0,250 | 0,260 | 0,251 |
| 7. Tag | 15,8 | 0,034 | 0,039 | 0,021 |
| | | 0,033 | 0,038 | 0,025 |
| | 63,3 | 0,130 | 0,145 | 0,137 |
| | | 0,135 | 0,143 | 0,130 |
| | 126,6 | 0,263 | 0,281 | 0,258 |
| | | 0,261 | 0,281 | 0,260 |
| 9. Tag | 15,8 | 0,024 | 0,023 | 0,029 |
| | | 0,025 | 0,024 | 0,028 |
| | 63,3 | 0,124 | 0,126 | 0,137 |
| | | 0,123 | 0,128 | 0,142 |
| | 126,6 | 0,255 | 0,246 | 0,265 |
| | | 0,255 | 0,252 | 0,269 |
| mittlere Variationsbreite zwischen Doppelbestimmungen | | 0,0022 | 0,0027 | 0,0050 |

verschiedener Herkunft. Die Bestimmungen wurden nach 2 bzw. 6 und 8 Tagen wiederholt. Die gemessenen Extinktionen sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

### Analyse der Ergebnisse

Zuerst wurde untersucht, ob die Variationsbreiten zwischen Doppelbestimmungen, $R$, bei allen drei Chromotropsäuren dieselbe Streuung aufwiesen. Weil diese $R$-Werte keine normale Verteilung bilden, wurde

zu diesem Zweck ein verteilungsfreier Test verwendet, nämlich Wilcoxon's Test[1]. Die mittleren Variationsbreiten bei Säure I und Säure II sind statistisch gleich. Deshalb haben wir die Variationsbreite bei Säure III mit der mittleren Variationsbreite aller bei Säuren I und II gemessenen Werte verglichen. Daraus ergibt sich, daß die mittlere Variationsbreite zwischen Doppelbestimmungen bei Säure III signifikant größer ist als die bei Säuren I und II. Dieser Unterschied ist — obschon statistisch signifikant — jedoch chemisch-technisch verhältnismäßig unwichtig, so daß er aus chemischen Gründen vernachlässigt werden darf. Darum haben wir aus allen $R$-Werten die mittlere Variationsbreite zwischen Doppelbestimmungen, $\bar{R}$, berechnet. Es ergibt sich:

$$\bar{R} = 0{,}0033.$$

Aus diesem $\bar{R}$-Wert läßt sich der Wert, $G$, berechnen, unter dem $R$, vorbehaltlich einer kleinen Wahrscheinlichkeit von ungefähr 0,005, immer liegt. Dies geschieht durch Multiplikation mit einer Zahl, $D_4$, die einer in der Kontrollkartentechnik verwendeten Tabelle entnommen wird[2]. Im Falle von Doppelbestimmungen ist $D_4 = 3{,}267$. Deshalb gibt:

$$G = D_4 \cdot R = 3{,}267 \cdot 0{,}0033 = 0{,}0108.$$

Hieraus geht hervor, daß nur einer der $R$-Werte gerade auf der Kontrollgrenze liegt, was bei 72 Messungen gar nicht beunruhigend ist. Es können also bei den gemessenen Extinktionswerten keine Ausreißer nachgewiesen werden.

Nachdem also festgestellt worden war, daß alle Meßwerte ohne Bedenken für weitere Berechnungen verwendet werden durften, wurden die in der Tab. 1 enthaltenen Werte einer Varianzanalyse unterworfen, um festzustellen, ob die gemessene Extinktion durch die Bewahrzeit der Reagenslösung, $T$, durch die verarbeitete Menge Methanol, $K$, und durch die Art der Chromotropsäure, $S$, wesentlich beeinflußt wird oder nicht. Diese Varianzanalyse wurde mit den in Tab. 1 gegebenen Werten nach der in[3] angegebenen Methode ausgeführt. Die Resultate sind in der Tab. 2 gegeben. Die Varianzwerte, $s^2_i$, welche durch die verschiedenen in Spalte 1 genannten Streuungsquellen verursacht werden, sind in Spalte 4 angegeben. In Spalte 5 wird angegeben, wovon die in Spalte 4 genannten Varianzen Schätzungen sind und wie diese Varianzwerte aus ihren Elementarkomponenten ($\sigma^2_T$, $\sigma^2_K$, usw.) zusammengesetzt sind[3]. Aus Spalte 5 folgen die in Spalte 6 genannten $F$-Werte. Das Ergebnis des $F$-Tests wird in Spalte 7 gegeben.

Die Verwendung des $F$-Tests führt zu der Folgerung, daß die Interaktion $TKS$ signifikant größer ist, als auf Grund des Zufalls erwartet werden darf. Dasselbe gilt für die Interaktion $TS$. Dies bedeutet, daß bestimmte Kombinationen von $T$, $K$ und $S$, somit von $T$ und $S$, einen Extrabeitrag zu der Streuung liefern. Dies muß einem Zeiteffekt

*Tabelle 2*

| Streuungsquelle | Summe der Quadrate · $10^6$ | Freiheitsgrade $\varphi$ | Varianz · $10^6$ | die in (4) genannten Varianzen sind Schätzungen von | $F$-Werte | Ergebnis des F-Tests auf dem 5%-Niveau |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $T$ | 1289,03 | 3 | $s_1^2 = 429{,}68$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS} + 6\sigma^2_{TS} + 6\sigma^2_{TK} + 18\sigma^2_T$ | $\frac{s_1^2}{s_5^2} = 2{,}10$ | nicht signifikant |
| $K$ | 640827,69 | 2 | $s_2^2 = 320413{,}84$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS} + 6\sigma^2_{TK} + 24\sigma^2_K$ | $\frac{s_2^2}{s_5^2} = 9129$ | signifikant |
| $S$ | 414,69 | 2 | $s_3^2 = 207{,}34$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS} + 6\sigma^2_{TS} + 24\sigma^2_S$ | $\frac{s_3^2}{s_5^2} = 1{,}01$ | nicht signifikant |
| $TK$ | 227,43 | 6 | $s_4^2 = 37{,}91$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS} + 6\sigma^2_{TK}$ | $\frac{s_4^2}{s_7^2} = 1{,}08$ | nicht signifikant |
| $TS$ | 1225,76 | 6 | $s_5^2 = 204{,}29$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS} + 6\sigma^2_{TS}$ | $\frac{s_5^2}{s_7^2} = 5{,}81$ | signifikant |
| $KS$ | 213,89 | 4 | $s_6^2 = 53{,}47$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS} + 8\sigma^2_{KS}$ | $\frac{s_6^2}{s_7^2} = 1{,}52$ | nicht signifikant |
| $TKS$ | 421,66 | 12 | $s_7^2 = 35{,}14$ | $\sigma_0^2 + 2\sigma^2_{TKS}$ | $\frac{s_7^2}{s_0^2} = 3{,}89$ | signifikant |
| Innenstreuung | 325,50 | 36 | $s_0^2 = 9{,}04$ | $\sigma_0^2$ | | |
| insgesamt | 644945,65 | 71 | | | | |

zugeschrieben werden. Die Reihenfolge der ausgeführten Bestimmungen war nämlich derartig, daß ein etwaiger Zeiteffekt mit den Interaktionen $TKS$ und $TS$ verschmolzen ist, und zwar so, daß der kurzfristige Zeiteffekt mit $TKS$ verschmolzen ist (Differenzen zwischen Mittelwerten bei bestimmten Werten von $T$, $K$ und $S$). Gleichfalls ist der etwas weniger kurzfristige Zeiteffekt mit $TS$ verschmolzen, weil immer eine Reihe von Bestimmungen bei einer bestimmten Einstellung von $T$ und $S$ unmittelbar hintereinander ausgeführt wurde. Der langfristigste Zeiteffekt zwischen Tagen befindet sich im $T$-Beitrag. Die Zunahme dieses Zeiteinflusses ist eine normale Erscheinung, die immer beobachtet wird, wenn Bestimmungen nach längerer Zeit wiederholt werden. Dabei ist es immer so, daß je länger die Zeitspanne, desto größer im Durchschnitt die Streuungsbeiträge sind.

Weiter ergibt sich aus Tab. 2, daß zwischen den Methanolmengen signifikante Unterschiede auftreten. Dies ist aber selbstverständlich, weil hier ein systematischer Faktor, $K$, im Spiel ist. Die Summe der Quadrate der Abweichungen dieses Faktors, $K$, (Tab. 2, Spalte 2) enthält einen großen Beitrag, der durch Regression von Extinktion auf Menge Methanol verursacht wird. Mittels einer Regressionsanalyse kann nun untersucht werden, wie groß der durch Regression verursachte Beitrag ist und wie groß der Beitrag zufälliger Fehler ist. Dazu kann eine lineare Komponente, $L$, eingeführt werden und die Summe der Quadrate von $K$ in $L$ (Regressionsbeitrag) und ein Residuum (Beitrag der zufälligen Fehler) aufgespalten werden. Auch die Freiheitsgrade der Summe der Quadrate von $K$ müssen dann dementsprechend verteilt werden.

Dieselbe Betrachtung gilt für die Summe der Quadrate der Interaktionen, in denen $K$ enthalten ist, nämlich $TK$, $KS$ und $TKS$. Man kann sich z. B. vorstellen, daß jedes der verwendeten Muster Chromotropsäure seine eigene Regression auf Menge Methanol hat, d. h. jede Säure hat ihre eigene Eichkurve. Mögliche Abweichungen jeder einzelnen Regression von der mittleren Regression aller Säuren gelangen zum Ausdruck in einer Zunahme der Summe der Quadrate von $KS$. Auch diese Summe kann also aufgespalten werden. In dieser Weise wurde Tab. 3 zusammengesetzt. Die Weise, wie die residuellen Varianzen und die systematischen Effekte zusammenhängen, geht aus der Theorie hervor[4].

Die Anwendung des $F$-Tests auf die in Tab. 3 enthaltenen Varianzwerte (Spalte 5) weist nun folgendes auf. Residuum IV ist signifikant größer als die Streuung zwischen Doppelbestimmungen. Es gibt also eine extra Streuung zwischen den Mittelwerten von Doppelbestimmungen. Wie bereits erwähnt, muß dies einem Zeiteffekt zugeschrieben werden. Dieser kurzfristige Zeiteffekt ist auch in den Residuen II und III enthalten. Dieser Effekt gelangt auch zum Ausdruck in den Interaktionen

*LT* und *LS*. Diese Varianzen können aber noch mehr Einflüsse enthalten, was mittels des *F*-Tests geprüft werden kann. Es ergibt sich, daß letzteres nicht der Fall ist. Die Interaktionen *LT* und *LS* sind also nicht größer als auf Grund der Effekte der Residuen II und III erwartet werden kann.

*Tabelle 3*

| Streuungsquelle | aufgespalten in | Summe der Quadrate $\cdot 10^6$ | Freiheitsgrade $\varphi$ | Varianz $\cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| *T* | Niveauunterschied zwischen Tagen | 1289,03 | 3 | 429,68 |
| *K* | *L* (lineare Neigungskomponente) | 640714,65 | 1 | 640714,65 |
| | Residuum I | 113,04 | 1 | 113,04 |
| *S* | Niveauunterschied | 414,69 | 2 | 207,34 |
| *TK* | *LT* (Neigungsunterschied zwischen Tagen) | 163,73 | 3 | 54,58 |
| | Residuum II | 63,70 | 3 | 21,23 |
| *TS* | Niveauunterschied zwischen Tagen und Säuren | 1225,76 | 6 | 204,29 |
| *KS* | *LS* (Neigungsunterschied zwischen Säuren) | 181,98 | 2 | 90,99 |
| | Residuum III | 31,91 | 2 | 15,96 |
| *TKS* | *LTS* (Neigungsunterschied) | 234,83 | 6 | 39,14 |
| | Residuum IV | 186,83 | 6 | 31,14 |
| Innenstreuung | | 325,50 | 36 | 9,04 |
| | insgesamt | 644945,65 | 71 | |

*Tabelle 4*

| Zeit | Varianz $\cdot 10^6$ | berechnet aus den Schätzungswerten |
|---|---|---|
| kurzfristigst | 9,04 | Innenstreuung |
| kurzfristig | 39,23 | Residuen II, III, IV und *LT* und *LS* |
| langfristig | 194,83 | Residuum I, *TS* und *S* |
| langfristigst | 429,68 | *T* |

Deshalb darf gesagt werden, daß die Residuen II, III und IV und die Interaktionen *LT* und *LS* Schätzungen desselben kurzfristigen Zeiteffektes sind. Diese fünf Varianzen dürfen also kombiniert werden, damit eine bessere Schätzung dieses Zeiteffektes erhalten wird (siehe Tab. 4).

Residuum I stellt einen langfristigen Zeiteffekt dar, der auch in *TS* und *S* enthalten ist. Die Varianzen von *TS* und *S* sind nicht signifikant größer als Residuum I und deshalb darf angenommen werden, daß diese drei Varianzen Schätzungen desselben langfristigen Zeiteffektes sind. Sie dürfen denn auch kombiniert werden (siehe Tab. 4).

Der langfristigste Zeiteffekt ist in $T$ enthalten. Zwar ist $T$ nicht signifikant größer als Residuum I, $TS$ und $S$, jedoch paßt diese Varianz gut in die Reihenfolge der Zeiteffekte. In dieser Weise wurde Tab. 4 zusammengesetzt. Die darin angegebenen Varianzen sind die gewogenen Mittelwerte der einzelnen Schätzungen.

Unsere Schlußfolgerung ist, daß nicht nachgewiesen werden kann, daß durch die Verwendung von Chromotropsäuremustern verschiedener Herkunft und wiederholte Verwendung der Reagenslösungen nach mehreren Tagen systematische Abweichungen auftreten. Es ist also nicht unbedingt notwendig, die Reagenslösung jeden Tag frisch anzusetzen. Der Zeiteffekt kommt nicht zum Ausdruck in einem systematischen, sondern in einem zufälligen Streuungsbeitrag, der in der Zeit regelmäßig zunimmt, jedoch unabhängig ist von der Wahl von $K$ und $S$, wie in Tab. 4 gezeigt wird.

Es ist also erlaubt, durch alle gemessenen Punkte eine Gerade anzubringen. Zu diesem Zweck wurde die Regression von Konzentration, $K$, auf Extinktion, $E$, die durch den Ursprung geht, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es wurde gefunden:

$$K^* = 485\,E$$

wo $K^*$ = die Menge Methanol,
$E$ = die gemessene Extinktion bedeuten.

Die Standardabweichung einer mittels dieser Gleichung bestimmten Menge Methanol wurde nach[5] berechnet. Es wurde gefunden: 3,7 $\mu$g Methanol.

Aus Messungen der Spektren der drei verwendeten Reagenslösungen sofort nach der Herstellung und nach acht Tagen ergab sich, daß die Extinktionen im Wellenlängenbereich von 360—700 m$\mu$ in allen drei Fällen während dieser Zeit zugenommen hatten. Die Zunahme war nicht in allen Fällen gleich. Offenbar kommt dies nicht zum Ausdruck in den in Tab. 1 gegebenen Meßergebnissen, weil dort immer gegen eine Blindlösung gemessen wurde, die mit Hilfe derselben Reagenslösung hergestellt wurde wie die Probelösung. Letzteres ist also unbedingt erforderlich.

## Zusammenfassung

Es wird über die spektrophotometrische Bestimmung des Methanols mittels Chromotropsäure berichtet. Die Einflüsse der Art der Chromotropsäure und der Bewahrzeit der Reagenslösungen auf die Meßergebnisse wurden mit Hilfe einer Varianzanalyse untersucht. Daraus ergab sich, daß die Reagenslösung während mehrerer Tage verwendet werden kann und daß durch Verwendung von Chromotropsäuremustern verschiedener Herkunft keine systematischen Abweichungen verursacht werden.

Die Autoren danken der Direktion der N.V. Onderzoekingsinstituut „Research“ für die Genehmigung, diese Arbeit veröffentlichen zu dürfen.

### Literatur

[1] Bennett, C. A., u. N. L. Franklin: Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry, John Wiley Sons Inc., New York, 1954, S. 182. — [2] wie [1], S. 636. — [3] wie [1], S. 222, 410. — [4] wie [1], S. 427. — [5] wie [1], S. 232. — [6] Boos, R. N.: Analyt. Chemistry **20**, 964 (1948). — [7] Bricker, C. E., u. H. R. Johnson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 400 (1945). — [8] Bricker, C. E., u. K. H. Roberts: Analyt. Chemistry **21**, 1331 (1949); vgl. diese Z. **131**, 451 (1950). — [9] Bricker, C. E., u. A. H. Vail: Analyt. Chemistry **22**, 720 (1950); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951/52). — [10] Deckenbrock, W., u. M. Sprick: Branntweinwirtschaft **75**, 1 (1953); vgl. Chem. Abstr. **47**, 5068b (1953). — [11] Egeriwe, E.: diese Z. **110**, 22 (1937). — [12] Lee, L. A.: Analyt. Chemistry **28**, 1621 (1956); vgl. diese Z. **157**, 290 (1957). — [13] Mathers, A. P., u. M. J. Pro: Analyt. Chemistry **27**, 1662 (1955); vgl. diese Z. **152**, 303 (1956). — [14] West, Ph. W., u. B. Sen: diese Z. **153**, 177 (1956).


Dr. M. J. Maurice, Dr. J. C. Hartogslaan 30-2, Arnhem;
Dr. B. Veen, Steenstraat130-2, Arnhem, Niederlande

---

Aus dem analytischen Laboratorium der Th. Goldschmidt AG., Essen

# Darstellung von Silberdichromat und seine Verwendung zur Herstellung eines Katalysators für die C-H-Verbrennungsanalyse

Von
Erich Ruf

*(Eingegangen am 2. April 1958)*

## 1. Allgemeines

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgt bei der organischen Elementaranalyse in einem Arbeitsgang und beruht bekanntlich auf der oxydativen Zerstörung der organischen Substanz im Sauerstoffstrom in Gegenwart eines Oxydationskatalysators bzw. einer Oxydationsschicht. Die beiden Endprodukte der Reaktion, Kohlendioxyd und Wasser, werden nach Eliminierung aller störenden Begleitstoffe durch Absorption in entsprechenden Medien gravimetrisch bestimmt.

Da bei der Elementaranalyse jeweils die Anwesenheit eines Kontaktstoffes oder eines Katalysators bzw. einer Oxydationsschicht erforderlich ist, sind andererseits deren Art und Präparation für das Gelingen einer quantitativen Bestimmung von besonderer Wichtigkeit.

Die bei der C-H-Verbrennungsanalyse bisher am meisten angewandte Oxydationsschicht ist wohl Kupferoxyd. Bei der gleichzeitigen Bestimmung von C, H und Si wird von einigen Autoren[2] zur Vermeidung der Bildung von Siliciumcarbid die Verbrennung der organischen Substanz in Gegenwart von Chromoxyd und Vanadinoxyd auf Asbest als Katalysator vorgeschlagen. J. Körbl[3,4] berichtet in seinen Mitteilungen „Analytische Verwertung von Silberpermanganat" über die Verwendung des

thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Oxydationskatalysator für die C-H-Verbrennungsanalyse. Schließlich wird auch von einigen Autoren[1] Chromoxyd, das durch Erhitzen von Ammoniumdichromat gewonnen wurde, als Oxydationskatalysator empfohlen.

Wir fanden nun, daß man in dem bei bestimmter Temperatur erhaltenen thermischen Zersetzungsprodukt von Silberdichromat einen sehr guten Katalysator für die C-H-Verbrennungsanalyse besitzt. Die guten katalystischen Eigenschaften des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberdichromat führen wir einmal auf das teilweise fein verteilte Silber und zum anderen auf chemisch noch einwandfrei nachweisbare $Cr^{VI}$-Anteile des Zersetzungsproduktes zurück.

## 2. Darstellung von Silberdichromat

Einige Vorversuche zeigten, daß Silberdichromat sowohl aus schwefel- und perchlorsaurer als auch aus essig- und salpetersaurer Lösung erhalten werden kann. Da prinzipielle Unterschiede bei Anwendung der einzelnen Säuren nicht bestehen, wurden die folgenden Untersuchungen in salpetersauren Lösungen durchgeführt. Um geeignete Bedingungen für die Fällung von analysenreinem Silberdichromat in Erfahrung zu bringen, wurden mehrere Fällungen bei unterschiedlichen Arbeitsbedingungen durchgeführt, die in Tab. 1 aufgeführt sind. Die bei den einzelnen Fällungen erhaltenen Niederschläge wurden nach einstündigem Trocknen bei 120° C auf ihr jeweiliges Ag-Cr-Verhältnis untersucht. (Die in Tab. 1 angeführten Silbernitrat- bzw. Kaliumdichromatmengen wurden mit den jeweils angegebenen Volumina Wasser gelöst und anschließemd, soweit erwähnt, mit konz. Salpetersäure auf die entsprechenden $p_H$-Werte gebracht.)

Wie diese Zusammenstellung zeigt, wird analysenreines Silberdichromat leicht durch Zugabe einer wäßrigen Silbernitratlösung zu einer salpetersauren Kaliumdichromatlösung erhalten. Die so anfallenden Produkte sind pulverförmig und carminrot gefärbt. Wesentlich schöner kristallisierte Präparate erhält man durch Zugabe einer wäßrigen bzw. salpetersauren Kaliumdichromatlösung zu einer salpetersauren Silbernitratlösung. Je nach den eingehaltenen Arbeitsbedingungen erhält man schwarze bzw. rotbraune oder feinkristalline, rote Produkte bzw. schön rotglänzende Schuppen. Im Einklang mit der Farbe der auf diese Weise erhaltenen Niederschläge steht auch ihre Analysenreinheit. Die schwarz gefärbten Präparate stellen kein analysenreines Silberdichromat dar.

Die Fällungen wurden alle in der Kälte durchgeführt, da in der Hitze bereits eine teilweise Umwandlung in Silberchromat eintreten kann. Die Farbe des Silberdichromats ist merklich von der des Silberchromats verschieden. Während Silberchromat nach dem Trocknen eine dunkelbraune Farbe besitzt, fällt Silberdichromat in roten, glänzenden Schuppen bzw. in roten, feinen Kristallen oder als pulverförmig, carminrotes Produkt, je nach den eingehaltenen Fällungsbedingungen, an. Die Ermittlung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte ergab folgende Werte:

| *Probenart* | *Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte* |
|---|---|
| analysenreines Silberdichromat (rot) | ~ 355° C |
| Silberdichromat (schwarz) | ~ 355° C |
| analysenreines Silberchromat | ~ 555° C |

*Tabelle 1*

| vorgelegte $AgNO_3$-Menge | zugefügte $K_2Cr_2O_7$-Menge | Farbe und Beschaffenheit des Niederschlages | Verhältnis Ag:Cr |
|---|---|---|---|
| | a) Silbernitratlösung vorgelegt | | |
| 50 g/5 l ($p_H = 1,5$) | 65,3 g/1 l | feinkristallin schwarz | 1 : 0,655 |
| 50 g/5 l ($p_H = 1,5$) | 87,0 g/1 l | feinkristallin schwarz | 1 : 0,728 |
| 25 g/1,5 l ($p_H = 1,5$) | 43,5 g/0,5 l | feinkristallin schwarz | 1 : 0,832 |
| 50 g/5 l ($p_H = 1,5$) | 65,3 g/1 l | feinkristallin rot | 1 : 0,998 |
| 25 g/2 l ($p_H = 1,5$) | 130,6 g/1 l | feinkristallin rot | 1 : 1,002 |
| 50 g/5 l ($p_H = 1,5$) | 65,3 g/1 l ($p_H = 1,5$) | rote, glänzende Schuppen | 1 : 0,998 |
| 12,5 g/1,3 l ($p_H = 1,5$) | 21,8 g/0,19 l ($p_H = 0,55$) | feinkristallin rot | 1 : 1,003 |
| 50 g/0,78 l ($p_H = 1,5$) | 87 g/5,22 l ($p_H = 1,5$) | feinkristallin rot | 1 : 0,942 |
| 50 g/5,22 l ($p_H = 1,5$) | 87 g/0,78 l ($p_H = 1,5$) | feinkristallin rot | 1 : 1,003 |
| 50 g/5,22 l ($p_H = 2,3$) | 87 g/0,78 l ($p_H = 2,3$) | feinkristallin rotbraun | 1 : 0,852 |
| 25 g/5,22 l | 87 g/0,78 l | feinkristallin schwarz | 1 : 0,769 |
| 25 g/4 l + 15 ml $HNO_3$ | 65,3 g/1 l + 10 ml $HNO_3$ | rote, glänzende Schuppen | 1 : 0,997 |

b) $K_2Cr_2O_7$-Lösung vorgelegt

| vorgelegte $K_2Cr_2O_7$-Menge | zugefügte $AgNO_3$-Menge | Farbe und Beschaffenheit des Niederschlages | Verhältnis Ag : Cr |
|---|---|---|---|
| 87 g/4,9 l ($p_H = 1,25$) | 50 g/0,1 l | pulverförmig rot | 1 : 1,002 |
| 43,5 g/2,45 l ($p_H = 0,55$) | 25 g/0,05 l | pulverförmig rot | 1 : 1,003 |
| 87 g/4,75 l ($p_H = 1,3$) | 50 g/0,25 l | pulverförmig rot | 1 : 1,00 |
| 43,5 g/7,45 l | 25 g/0,05 l | pulverförmig rot | 1 : 1,001 |

### 3. Arbeitsvorschriften für die Darstellung von Silberdichromat

Analysenreines Silberdichromat kann beispielsweise nach folgenden Arbeitsweisen erhalten werden:

a) In einem 10 l-Becherglas werden 25 g Silbernitrat mit 4 l Wasser in Lösung gebracht und mit 15 ml konz. Salpetersäure (D 1,39) versetzt. Zu dieser Lösung gibt

man unter Umrühren eine kalte, wäßrige Lösung von Kaliumdichromat, die durch Erhitzen von 66 g Kaliumdichromat mit 1 l Wasser und Zugabe von 10 ml konz. Salpetersäure und anschließendem Abkühlen auf Zimmertemperatur erhalten wird. Nach einstündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit je 30 ml einer salpetersauren Lösung von $p_H$ 1,5 und trocknet anschließend 1 Std bei 120°C.

b) In einem 10 l-Becherglas werden 87 g Kaliumdichromat mit 4,75 l Wasser unter Erwärmen in Lösung gebracht und nach dem Erkalten mit 20 ml konz. Salpetersäure (D 1,39) versetzt. Zu dieser Lösung gibt man unter Umrühren eine kalte, wäßrige Lösung von Silbernitrat, die durch Lösen von 50 g Silbernitrat in 0,25 l Wasser erhalten wird. Nach einstündigem Stehen filtriert man ab, wäscht dreimal mit je 30 ml einer salpetersauren Lösung von $p_H$ 1,5 und trocknet anschließend 1 Std bei 120° C.

### 4. Herstellung des Katalysators

Zur Herstellung des Oxydationskatalysators wurden analysenreines rotes Silberdichromat und schwarzes Silberdichromat in einer Porzellanschale eine halbe Stunde bei 400° C und anschließend 2 Std bei 950° C geglüht. Das so erhaltene thermische Zersetzungsprodukt wurde in der üblichen Rohrfüllung einer Mikro-C-H-Verbrennungsapparatur an Stelle von CuO angewandt. Sodann wurden 6 verschiedene Einwaagen von Benzoesäure p.a. auf Kohlenstoff und Wasserstoff analysiert. Es wurden die in Tab. 2 unter a und b angegebenen Werte ermittelt. Demgegenüber seien die Mittelwerte von je 6 Testanalysen, die mit Kupferoxyd, dem thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat bzw. Chromoxyd erhalten wurden, angeführt (Tab. 2c, d, e, f).

Bei Produkt e sind die anfänglichen Analysen sehr gut. Bei Durchführung mehrerer Analysen zeigt das Chromoxyd ein deutliches Nachlassen in den katalytischen Eigenschaften und zum anderen tritt innerhalb seiner Füllschicht eine stete Volumenverminderung ein. Während der Kohlenstoffmittelwert bei Produkt f gut ist, zeigt der Wasserstoffmittelwert bereits eine beträchtliche Abweichung vom theoretischen Wert. Bei Durchführung mehrerer Analysen ist bei diesem Produkt ebenfalls ein Nachlassen der katalytischen Eigenschaften und eine stete Volumenverminderung zu verzeichnen.

Bei Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von reinem Silberchromat als Oxydationskatalysator erhielten wir nach Durchführung von 6 Analysen die in Tab. 2g angeführten Mittelwerte. Wie man sieht, sind diese Werte brauchbar, aber nicht so gut, wie die, die mit dem thermischen Zersetzungsprodukt von Silberdichromat erhalten wurden. Um die geeignete Zersetzungstemperatur im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften des Zersetzungsproduktes in Erfahrung zu bringen, wurden jeweils 6 Analysen mit thermischen Zersetzungsprodukten von Silberdichromat, die nach 2stündigem Glühen einmal bei 800° C und zum anderen bei 1100° C erhalten wurden, durchgeführt. Wie die Analysenwerte (Tab. 2h, i) zeigen, sind diese Glühtemperaturen hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften der hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte für die C-H-Verbrennungsanalyse nicht so vorteilhaft wie die Glühtemperatur von 950° C.

Tabelle 2. *Analysen von Benzoesäure. Theoretische Werte: 68,84% C; 4,95% H*

| | Katalysator bzw. Oxydationsschicht | Gefunden | | Mittelwerte | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Kohlenstoff | Wasserstoff | Kohlenstoff | Wasserstoff |
| a | Zersetzungsprodukt von analysenreinem, rotem Silberdichromat (Ag : Cr = 1 : 1,003) | 68,90<br>68,40<br>68,72<br>69,02<br>68,82<br>68,85 | 5,00<br>5,07<br>4,92<br>5,12<br>5,04<br>5,14 | 68,79 | 5,05 |
| b | Zersetzungsprodukt von schwarzem Silberdichromat (Ag : Cr = 1 : 0,796) | 69,22<br>68,79<br>69,17<br>68,99<br>69,25<br>69,08 | 5,02<br>5,03<br>4,96<br>5,12<br>5,06<br>5,14 | 69,08 | 5,06 |
| c | Kupferoxyd | | | 69,00 | 5,12 |
| d | Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat | | | 68,98 | 5,12 |
| e | Chromoxyd* | | | 69,28 | 5,14 |
| f | Chromoxyd** | | | 68,92 | 5,33 |
| g | Zersetzungsprodukt von analysenreinem Silberchromat | | | 69,23 | 5,19 |
| h | Zersetzungsprodukt von Silberdichromat nach 2 Std Glühen bei 800° C | | | 69,39 | 5,36 |
| i | Zersetzungsprodukt von Silberdichromat nach 2 Std Glühen bei 1100° C | | | 69,00 | 5,37 |
| j | Zersetzungsprodukt von Silberdichromat (Ag : Cr = 1 : 0,942) | 69,21<br>69,02<br>68,98<br>68,81<br>68,62<br>68,92 | 5,30<br>4,91<br>5,14<br>5,12<br>5,15<br>5,03 | 68,93 | 5,11 |
| k | Zersetzungsprodukt von Silberdichromat (Ag : Cr = 1 : 0,852) | 69,05<br>68,78<br>69,01<br>68,98<br>68,65<br>68,43 | 4,98<br>5,03<br>5,10<br>5,18<br>5,15<br>5,14 | 68,82 | 5,10 |

* Hergestellt durch Verglühen von Ammoniumdichromat; in dem geglühten Produkt ist nach Auskochen mit Wasser $Cr^{VI}$ mit Diphenylcarbazid gut nachweisbar!

** Hergestellt durch Hydroxydfällung aus einer $Cr^{III}$-Salzlösung und Glühen bei 950° C; in dem gefällten $Cr^{III}$-Hydroxyd war mit Diphenylcarbazid kein $Cr^{VI}$ nachweisbar. Nach dem Glühen des Hydroxydniederschlages bei 950°C war jedoch $Cr^{VI}$ nachweisbar.

Es wurden noch die thermischen Zersetzungsprodukte (0,5 Std bei 400° C, und 2 Std bei 950° C geglüht) von 2 Silberdichromatpräparaten mit einem Ag-Cr-Verhältnis von 1:0,942 und 1:0,852 mit jeweils 6 verschiedenen Einwaagen von Benzoesäure p. a. getestet. Dabei wurden die in Tab. 2 unter j und k aufgeführten Werte ermittelt. Wie man sieht, sind diese Analysenwerte sehr gut. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte dieser beiden Präparate liegen ebenfalls wie bei analysenreinem Silberdichromat bei etwa 355° C.

Die Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Untersuchungen zeigen nunmehr folgendes: Glüht man Silberdichromat eine halbe Stunde bei 400° C und anschließend 2 Std bei 950° C, so erhält man in dem hierbei anfallenden thermischen Zersetzungsprodukt einen vorzüglichen Katalysator für die C-H-Verbrennungsanalyse. Dieser Verbrennungskatalysator wird durch bisher angewandte Oxydationskatalysatoren hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften nicht übertroffen. Wir haben beispielsweise mit einer Rohrfüllung 250 Analysen durchgeführt. Bei Ausführung weiterer Analysen mit derselben Rohrfüllung wurden weiterhin sehr gute Analysenwerte erhalten. Das zur Herstellung des Katalysators angewandte Silberdichromat braucht nicht analysenrein zu sein. Die Verbindung selbst ist sehr leicht darzustellen. Analysenreines Silberchromat hingegen eignet sich nicht so gut als Verbrennungskatalysator wie Silberdichromat. Auffallenderweise hatten alle Silberdichromatpräparate, auch die nicht ganz reinen Proben, mit deren thermischen Zersetzungsprodukten sehr gute Analysenwerte erhalten wurden, einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von etwa 355° C, während Silberchromat sich bei etwa 555° C zersetzt.

## Zusammenfassung

Es wird über die Darstellung von Silberdichromat berichtet. Durch $^1/_2$stündiges Erhitzen von Silberdichromat auf 400° C und anschließendes 2stündiges Glühen bei 950° C erhält man ein Zersetzungsprodukt, das sich vorzüglich als Katalysator für die C-H-Verbrennungsanalyse eignet. Das thermische Zersetzungsprodukt wird an Stelle der bisher üblichen Kupferoxydschicht angewandt. Anhand von Beleganalysen werden Vergleiche mit den bisher üblichen Verbrennungskatalysatoren bzw. Oxydationsschichten angestellt.

Herrn Prof. Dr. H. Stamm möchte ich für wertvolle Hinweise bestens danken.

Den Herren W. Kontor und H. Materna danke ich für die Durchführung der Untersuchungen und der Fa. Th. Goldschmidt für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

## Literatur

[1] Fedoseev, P. N., u. M. M. Pavlenko: Ž. anal. Chim. **5**, 296 (1950); vgl. Chem. Zbl. **1951**, 2202 (I). — [2] Klimova, V. A., M. O. Koršun u. E. G. Bereznickaja: Dokl. Akad. Nauk SSSR (N.S.) **84**, 1175 (1952); vgl. Chem. Zbl. **1953**, 585. —

[3] Körbl, J.: Chem. Listy **49**, 858, 862 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 948, 953 (1955); Mikrochim. Acta **1956**, 1705; vgl. diese Z. **150**, 299 (1956); **157**, 34 (1957). — [4] Körbl, J., u. K. Blabolil: Chem. Listy **49**, 1664 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 318 (1956); vgl. diese Z. **153**, 283 (1956).

Dr. E. Ruf, in Fa. Th. Goldschmidt AG., Chemische Fabriken, Essen I, Postschließfach 17

---

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen

# Der Nachweis von Cadmium als Hexamethonium-Cadmiumjodid

Von
Max Ziegler

*(Eingegangen am 12. April 1958)*

Hexamethylen-bis-(trimethylammonium)-salze, die als Hexamethoniumsalze bezeichnet werden, liefern mit den Jodo-, und Rhodano-Komplexen der Übergangsmetalle, den Ionen der Iso- und Heteropolysäuren, wie auch mit Sauerstoff- oder Thiosäuren der Übergangsmetalle schwerlösliche kristalline Hexamethoniumsalze. Die Jodo-, bzw. Rhodanokomplexe können durch Zufügen von Hexamethoniumchloridlösung zu den Lösungen von Salzen der Übergangsmetalle erhalten werden, die Alkalimetall-jodid bzw. -rhodanid im Überschuß enthalten. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die zumeist recht empfindlichen Fällungsreaktionen der genannten Übergangsmetallkomplexe.*

*Tabelle 1*

| Übergangsmetall-Ion | Jodokomplex | Rhodanokomplex |
|---|---|---|
| $Cd^{2+}$ | Weiße Fällung | — |
| $Hg^{2+}$ | Gelblichweiße Fällung | Weiße Fällung |
| $Co^{2+}$ | — | Blaue Fällung |
| $Pd^{2+}$ | Umbrafarbige Fällung | — |
| $MoO_2^{2+}$ | — | Gelbe Fällung |
| $VO^{2+}$ | — | Hellblaue Fällung |
| $Bi^{3+}$ | Zinnoberrote Fällung | — |
| $Sb^{3+}$ | Hellbraune Fällung | — |
| $Rh^{3+}$ | Rotbraune Fällung | Orangebraune Fällung |
| $Au^{3+}$ | Braunschwarze Fällung | — |
| $Fe^{3+}$ | — | Tiefrote bis schwarze Fällung |
| $Ru^{3+}$ | Braunschwarze Fällung | — |
| $Pt^{4+}$ | — | Blauschwarze Fällung |

* Decamethoniumsalze liefern analoge Fällungen, die in organischen Solventien löslich bzw. mit diesen extrahierbar sind.

Lösungen von Cadmiumjodid in Wasser liefern auch ohne Zusatz von Alkalimetalljodid in mehr oder weniger empfindlicher Reaktion weiße Fällungen. Dies ist erklärlich durch die Neigung von $CdJ_2$ zur Ausbildung der Anionen $[CdJ_3]^-$ und $[CdJ_4]^{2-}$ infolge von Autokomplex.-Bildung (Righellato u. Davies[2]; Rilley u. Gellafent[3], Bates u. Vosburgh[1]). Durch Zusatz von Kaliumjodid wird die Fällungsempfindlichkeit beträchtlich gesteigert durch Ausbildung des $[CdJ_4]^{2-}$-Komplexes. Als Polysäuren, die mit Hexamethoniumchloridlösung schwerlösliche Hexamethoniumsalze liefern, seien genannt: Polymolybdänsäure, Phosphormolybdänsäure, Silicomolybdänsäure, Silicowolframsäure.

Polyhalogenidlösungen — die Lösungen der Halogene in Alkalimetallhalogenidlösungen — ergeben mit Hexamethoniumsalzlösungen schwerlösliche Hexamethoniumpolyhalogenide. Das Polyjodid ist braun-schwarz, das Polybromid gelb gefärbt*.

Aus Alkalithiomolybdatlösung fällt Hexamethoniumsalz orangefarbiges Hexamethoniumthiomolybdat. Aus Permanganatlösungen scheidet sich durch Zusatz von Hexamethoniumchloridlösung nach einigem Stehen und Kratzen der Glaswand grob kristallines Hexamethoniumpermanganat ab, das in trockenem Zustand prächtig violett gefärbt ist. Dieses Permanganat explodiert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure momentan, ebenso beim Erhitzen. Hervorzuheben ist seine Empfindlichkeit gegen Schlageinwirkung, wobei auch in schwach feuchtem Zustand explosive Zersetzung erfolgt**.

Das aus Cadmiumsalzlösungen bei Anwesenheit von überschüßigem Alkalimetalljodid mit Hexamethoniumchloridlösung gefällte Hexamethonium-cadmiumjodid weist einen Cd-Gehalt von 13,63% auf, was auf die Formel $[(CH_3)_3N\text{-}(CH_2)_6\text{-}N(CH_3)]_3[CdJ]_4$ schließen läßt (theoretischer Cd-Gehalt 13,66%). Die Abscheidung dieses Salzes aus Lösungen, die arm an Cadmium sind, wird durch Reiben an der Glaswand gefördert. Die Abscheidungen sind, sofern sie in der Kälte erfolgen, recht feinkristallin. Der Nachweis von Cadmium kann im Reagensglas oder auf dem Objektträger erfolgen. Im ersten Fall erfolgt Beobachtung gegen einen schwarzen Untergrund bei seitlicher Beleuchtung. Den Objektträger legt man auf die schwarze Unterlage.

*Arbeitsvorschrift für den Cd-Nachweis.* Die neutrale oder mit Natriumacetat gepufferte Probelösung versetzt man mit festem Kaliumjodid, und nach dessen Auflösung mit 10%iger Hexamethoniumchloridlösung. Reiben der Glaswand fördert bei geringem Cd-Gehalt die Abscheidung eines weißen Niederschlages bzw. einer Trübung. Gelbfärbungen durch freies Jod infolge Oxydationswirkung oxydierender

---

* Das Verfahren eignet sich zur Abscheidung von Brom und Jod, worüber mitgeteilt werden wird.

** Über die Eigenschaften der verschiedenen Hexamethoniumsalze wird aufeinanderfolgend berichtet.

Substanzen sind durch $SO_2$-Lösung bzw. $NaHSO_3$ vor dem Zusatz von Hexamethoniumsalz zu beseitigen.

*Nachweisempfindlichkeit:* 5 $\mu$g Cd.
*Grenzkonzentration:* 1 : 300000.

Das Reaktionsbild ist bei 25 $\mu$g Cd eine stärkere, jedoch nur langsam sedimentierende Fällung.

Durch Zink-, Nickel-, Kobalt-, Mangan(II)- oder Aluminiumsalze wird der Nachweis nur wenig beeinflußt. Hierüber gibt die Tab. 2 Aufschluß.

Tabelle 2. *Die Nachweis-Spezifität*

| Cd-Menge $\mu$g | Zugesetztes Ion | Menge des Fremdions mg/ml | Reaktionsbild |
|---|---|---|---|
| 10 | $Zn^{2+}$ | 1 | Schwache Fällung |
| 5 | $Zn^{2+}$ | 1 | Trübung |
| 10 | $Zn^{2+}$ | 20 | Trübung |
| 5 | $Ni^{2+}$ | 1 | Trübung |
| 10 | $Ni^{2+}$ | 20 | Trübung |
| 5 | $Co^{2+}$ | 1 | Schwache Trübung |
| 10 | $Co^{2+}$ | 10 | Schwache Fällung |
| 10 | $Co^{2+}$ | 20 | Schwache Trübung |
| 10 | $Mn^{2+}$ | 1 | Trübung |
| 10 | $Mn^{2+}$ | 20 | Trübung |
| 10 | $Al^{3+}$ | 1 | Trübung |
| 20 | $Al^{3+}$ | 8 | Trübung |

Die erzielbaren Grenzverhältnisse betragen also für 10 $\mu$g Cd.

Cd : Zn = 1 : 2000
Cd : Ni = 1 : 2000
Cd : Co = 1 : 2000
Cd : Mn = 1 : 2000
Cd : Al = 1 : 400

## Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die zum Teil recht empfindlichen Fällungen der Jodo- und Rhodanokomplexe der Ionen der Übergangsmetalle mit Hexamethoniumsalz gegeben. Unter diesen ist das Hexamethoniumcadmiumjodid zum Nachweis von 5 bzw. 10 $\mu$g Cd neben verschiedenen Fremdionen, besonders auch neben $Zn^{2+}$, geeignet.

Herr Prof. Dr. O. Glemser, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen, stellte Institutsmittel zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung, wofür ich meinen Dank aussprechen möchte.

## Literatur

[1] Bates, R. G., u. W. C. Vosburgh: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1583 (1937); **60**, 137 (1938). — [2] Righellato, E. L., u. C. W. Davies: Trans. Faraday Soc. **26**, 592 (1930). — [3] Rilley, H. L., u. V. Gellafent: J. chem. Soc. (London) **1932**, 514.

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Hospitalstraße 8/10

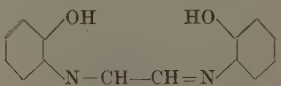
Laboratorio da Produção Mineral — Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro

# Nachweis von o-Aminophenol und Glyoxal in der Tüpfelanalyse

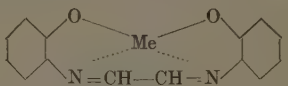
Von
F. Feigl und D. Goldstein

*(Eingegangen am 28. April 1958)*

Neuerdings ist von Bayer[1] in einer für die Komplexchemie wichtigen Untersuchung festgestellt worden, daß die durch Kondensation von o-Aminophenol und Glyoxal gebildete Schiffsche Base (I), d. h. Glyoxalbis [2-hydroxyanil], mit einer Reihe von Metallen farbige Innerkomplexsalze von der allgemeinen Formel (II) bildet.



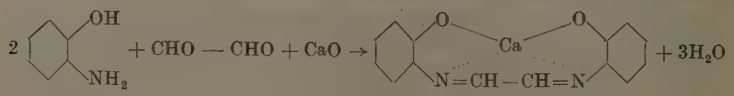

I.




II.

Bei einer Überprüfung des analytischen Verhaltens von I haben Goldstein u. Stark-Mayer[3] gefunden, daß diese Verbindung bei Einhaltung bestimmter Bedingungen ein spezifisches Reagens für Calciumionen ist durch die Bildung einer roten, wasserunlöslichen, in Chloroform löslichen Verbindung.

Es hat sich gezeigt, daß die Umsetzung von Calciumoxyd mit der Schiffschen Base nicht nur für den Nachweis von Calcium, sondern auch für den Nachweis der Schiffschen Base verwendbar ist. Gemäß dem Konzept[2], daß durch die Synthese oder Bildungsweise empfindlich nachweisbarer organischer Verbindungen zu Nachweisen von an der Synthese (Bildungsweise) beteiligten Partnern gelangt werden kann, wurde die zur Schiffschen Base führende Kondensation in Gegenwart von Calciumoxyd durchgeführt. Wie zu erwarten war, entsteht hierbei gemäß




unmittelbar das rote Calciumsalz der Schiffschen Base. Da die obige Umsetzung mit kleinen Mengen o-Aminophenol und Glyoxal sehr schnell eintritt, gelangt man zu einem einfachen, in der Technik der Tüpfelanalyse verwendbaren Nachweis der betreffenden organischen Verbindungen.

### 1. Nachweis von Glyoxal

*Arbeitsweise.* In einem Mikroreagensglas wird ein Tropfen der Probelösung mit etwas frisch sublimiertem o-Aminophenol und ausgeglühtem Calciumoxyd vereinigt. Je nach der Menge Glyoxal entsteht sofort oder nach wenigen Minuten eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung durch Abscheidung des farbigen Calciumsalzes. Bei kleinen Mengen Glyoxal empfiehlt es sich, eine Vergleichsprobe mit o-Aminophenol und Calciumoxyd in einen Tropfen Wasser anzustellen.

Erfassungsgrenze: 3 $\mu$g Glyoxal.

Eine Erfassungsgrenze von 1 $\mu$g Glyoxal wird erreicht, wenn man die Mischung von o-Aminophenol und einem Tropfen der Probelösung zunächst $^1/_2$ min im siedenden Wasserbad erwärmt und hierauf Calciumoxyd zusetzt.

Bemerkenswert ist, daß der Nachweis nur mit überschüssigem o-Aminophenol gelingt. Wahrscheinlich erfolgt bei Überschuß von Glyoxal die Kondensation nur an einer CHO-Gruppe dieses Dialdehyds, wodurch eine mit CaO nicht reagierende Mono-Schiffsche Base entsteht. Bei der Prüfung verdünnter Glyoxallösungen besteht keine Gefahr, daß der hier beschriebene Nachweis versagt.

### 2. Nachweis von o-Aminophenol

*Arbeitsweise.* In einem Mikroreagensglas wird ein Tropfen der alkoholischen oder ätherischen Probelösung mit einem Tropfen der 0,02% igen wäßrigen Lösung von Glyoxal vereinigt, und 1—2 min im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird etwas ausgeglühtes Calciumoxyd zugesetzt. Je nach der Menge des Aminophenols entsteht eine Rot- oder Rosafärbung.

Erfassungsgrenze: 25 $\mu$g o-Aminophenol.

Die relativ geringe Empfindlichkeit des Nachweises ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß unter den Versuchsbedingungen die Bildung der Mono-Schiffbase des Glyoxals (vgl.1) nicht zu vermeiden ist.

### Zusammenfassung

Wird die Kondensation von o-Aminophenol und Glyoxal zur Schiffschen Base Glyoxal- bis [2-hydroxyanil] in Gegenwart von Calciumoxyd vorgenommen, so entsteht bei Zimmertemperatur unmittelbar das rote innerkomplexe Calciumsalz der Schiffschen Base. Dies ermöglicht den Nachweis von Glyoxal und von o-Aminophenol in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse. Es werden Erfassungsgrenzen von 1 $\mu$g Glyoxal und 25 $\mu$g o-Aminophenol erreicht.

### Literatur

[1] Bayer, E.: Chem. Ber. **90**, 2325 (1957). — [2] Feigl, F.: Spot Tests in Organic Analysis, 5th Edit., Chapt. 1. New York 1956. — [3] Goldstein, D., u. C. Stark-Mayer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) (im Druck).

Prof. Dr. F. Feigl, Av. Pasteur, 404, Rio de Janeiro (Brasilien)

Aus dem Institut für Chemie der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

# Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. III*

## Über die bromatometrische Bestimmung der Ascorbinsäure

Von

L. Szekeres, E. Sugár und É. Pap

*(Eingegangen am 3. März 1958)*

Von den zur Bestimmung der Ascorbinsäure vorgeschlagenen Methoden hat das Titrationsverfahren mit Lauge in Gegenwart von Phenolphthalein kaum praktische Bedeutung. Zu biochemischen Kontrolluntersuchungen sind nur die auf Oxydations-Reduktionsvorgängen beruhenden Methoden geeignet. Unter diesen ist die Bestimmungsmethode mit 2,6-Dichlorphenolindophenol[5] die älteste und verbreitetste Methode. Weitere brauchbare Verfahren beruhen auf der Titration mit 0,1 n Jodlösung oder (in Anwesenheit von Kaliumjodid) mit 0,001 n Kaliumjodatlösung unter Verwendung von Stärke[2] oder auch von Chloroform[1] als Indicator.

In Anwesenheit von Kaliumbromid in salzsäurehaltigem Medium kann Ascorbinsäure mit Kaliumbromatlösung bei Anwendung von p-Äthoxychrysoidin als Indicator unmittelbar titriert werden[3].

In einer früheren Mitteilung[4] haben wir berichtet, daß die Jodstärke als reversibler Indicator bei bromatometrischen Messungen angewandt werden kann. Diese Indikationsmethode kann nach neuen Versuchen mit einer kleinen Abänderung auch bei der Bestimmung der Ascorbinsäure erfolgreich angewandt werden. Man verwendet nicht elementares Jod (da die Ascorbinsäure das Jod reduziert), sondern Kaliumjodid und Stärke als Indicator. Im Endpunkt der Titration oxydiert das Bromat Jodid zu Jod und die blaue Farbe der Jodstärke zeigt den Endpunkt genau an.

Nach den durchgeführten Messungen (vgl. Tabelle) erhält man in 0,1 n Ascorbinsäurelösungen genaue Resultate, wenn die Lösungen mindestens 0,83 n salzsauer sind (also mindestens 3% HCl enthalten). Zu den Kontrollmessungen diente die Titration mit 0,1 n Bromatlösung unter Verwendung von Methylorange als Indicator.

### Arbeitsvorschrift

*Reagentien.* 0,1 n Kaliumbromatlösung; 0,1 n Ascorbinsäurelösung; 0,1 n Kaliumjodidlösung; 0,5%ige Stärkelösung; 0,1%ige Methylorangelösung; 10 n Salzsäure.

* Teil II: diese Z. **161**, 38 (1958).

*Tabelle*

Je Ansatz 10 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung + 10 ml konz. Salzsäure

| Zugesetztes Wasser ml | HCl-Gehalt % | HCl-Gehalt n | Verbr. 0,1 n $KBrO_3$-Lösung ml | Verbr. 0,1 n $KBrO_3$-Lösung Mittelwert | Abw. v. Kontrollwert* ml | Abw. v. Kontrollwert* % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 7,3 | 2 | 10,20<br>10,20<br>10,25 | 10,22 | — 0,03 | 0,3 |
| 40 | 6,08 | 1,66 | 10,05<br>10,05<br>10,07 | 10,06 | — 0,04 | 0,4 |
| 50 | 5,22 | 1,43 | 10,02<br>10,03<br>10,05 | 10,03 | — 0,07 | 0,7 |
| 70 | 4,05 | 1,11 | 10,05<br>10,05<br>10,10 | 10,07 | — 0,03 | 0,3 |
| 80 | 3,65 | 1 | 10,08<br>10,08<br>10,08 | 10,08 | — 0,02 | 0,2 |
| 100 | 3,32 | 0,94 | 10,02<br>10,05<br>10,10 | 10,06 | — 0,04 | 0,4 |
| 110 | 3,04 | 0,83 | 10,05<br>10,10<br>10,05 | 10,07 | — 0,03 | 0,3** |
| 50 | 5,22 | 1,43 | 10,01<br>10,00<br>10,02 | 10,01 | + 0,01 | 0,1 |
| 70 | 4,05 | 1,11 | 10,01<br>10,00<br>10,02 | 10,01 | + 0,01 | 0,1 |

* Bei Anwendung von Methylorange als Indicator wurden verbraucht in Vers. 1 10,25 ml, in Vers. 2—7 10,10 ml, in Vers. 8 u. 9 10,00 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung.

** Der Indicator schlägt langsam um.

*Bestimmung.* Man versetzt 10 ml der zu untersuchenden Lösung in einem Titrierkolben mit 10 ml konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Dann setzt man ungefähr 1 ml Stärkelösung und mit einer Meßpipette 1 Tropfen 0,1 n Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe.

Enthält die zu untersuchende Lösung weniger als 3% HCl, so ist die Farbänderung des Indicators nicht momentan, und es besteht die Möglichkeit einer Übertitrierung.

## Zusammenfassung

Ascorbinsäure kann in 1 n salzsaurer Lösung mit Kaliumbromatmaßlösung bei Anwesenheit von Kaliumjodid und Stärke titriert werden.

## Literatur

[1] Bandaruk, W.: Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health **113**, 18 (1941); vgl. Chem. Zbl. **1941**, II, 232. — [2] Prokoschew, S. M.: Laboratoriumspraxis (Russisch) **16**, 15 (1941). — [3] Schulek, E., I. Kovács u. P. Rózsa: diese Z. **121**, 17 (1941). — [4] Szekeres, L., E. Sugár u. É. Pap: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 264 (1957); vgl. diese Z. **162**, 205 (1958); diese Z. **159**, 418 (1958). — [5] Tillmans, J.: Z. Unters. Lebensmittel **54**, 33 (1927); vgl. diese Z. **73**, 431 (1928).



Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy u. 12
Dr. E. Sugár-Novák, Budapest VIII., Kisfaludy u. 28/a
Dr. É. Pap-Fekete, Budapest XIII., Szent Istvánpark 22


---


Aus dem Chem. Untersuchungsamt der Stadt Szeged (Ungarn)


# Notizen zur Analyse des Chromeisensteins


Von

**I. Sarudi (v. Stetina)**



*(Eingegangen am 14. März 1958)*


Zur Analyse des Chromeisensteins verwenden wir mit bestem Erfolg den Aufschluß nach O. Brunck[1], bei dem das äußerst feingepulverte Erz mit Ätznatron-Salpeter im Nickeltiegel geschmolzen wird. Der Aufschluß, der sich in *einer Operation* restlos vollzieht, bewirkt gleichzeitig eine Trennung des Eisens von Chrom. Im wäßrigen Auszug der Schmelze befindet sich alles Chrom als Chromat neben der Hauptmenge des Aluminiums als Aluminat und der Hauptmenge der Kieselsäure als Silicat. Der in Wasser unlösliche Teil der Schmelze besteht aus Eisenoxyd, wenig Aluminiumoxyd, wenig Kieselsäure, Mangan- und Magnesiumoxyd und Calciumcarbonat. Außerdem enthält er auch ziemlich viel Nickeloxyd aus dem Tiegelmaterial, das sich im Gange der Analyse durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (aus dem schwach essigsauren Filtrat der basischen Acetate der dreiwertigen Metalle) unschwer entfernen läßt.

Bezüglich der Einzelheiten des vorzüglichen Aufschlußverfahrens sei auf das Original verwiesen; im folgenden seien nur gewisse Abänderungen des Arbeitsganges mitgeteilt, die sich bei unseren Untersuchungen bewährt haben.

## I. Bestimmung des Chroms neben Aluminium

Im wäßrigen Auszug der Aufschlußschmelze, der Chrom als Chromat und Aluminium als Aluminat enthält, wird das sechswertige Chrom zum großen Teil reduziert durch den vorhandenen Nitritgehalt, der beim oxydierenden Aufschluß aus dem Salpeter entstanden ist. *Zur Trennung*

*des Chroms von Aluminium* muß das erste wiederum zu Chromat oxydiert werden. Hierzu ist die Oxydation nach F. H. Storer[3] mit Kaliumchlorat in stark salpetersaurer Lösung empfehlenswert*.

Man dampft die salpetersaure Lösung in einer 200—300 ml Porzellankasserole ein, übergießt die säurefeuchte Salzmasse mit 15 ml konz. Salpetersäure und versetzt auf dem kochenden Wasserbad unter Bedecken der Kasserole mit einem Uhrglas mit 0,4—0,5 g Kaliumchlorat. Die Oxydation setzt bei Wasserbadhitze bald ein; die Flüssigkeit nimmt einen rotbraunen Farbton an. Nach einer Weile setzt man aufs neue Kaliumchlorat hinzu, schwenkt um und erhitzt weiter. Die portionsweise Zugabe von Kaliumchlorat hat solange zu erfolgen, bis die Lösung die rein feuerrote Farbe der Chromsäure angenommen und keinen dunkelroten Farbton mehr hat. Dann spült man die auf das Uhrglas hochgespritzten Lösungstropfen mit wenig Wasser in die Kasserole, fügt noch ein wenig Kaliumchlorat hinzu und dampft die Salpetersäure bis auf einige Milliliter ab. Der Oxydationsprozeß, zu dem im ganzen etwa 1 g Kaliumchlorat verbraucht wird, nimmt 1—1,5 Std in Anspruch. Die Kieselsäure wird während des Prozesses unlöslich; sie wird nach Verdünnen der oxydierten Lösung mit 30—40 ml Wasser auf ein Papierfilter filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, und zu $SiO_2$ verglüht. Ihre Prüfung auf Reinheit siehe weiter unten.

Der angegebene Oxydationsprozeß verläuft bei vorliegenden größeren Chrommengen nicht ganz quantitativ; in der Regel bleiben etwa 2 mg Chrom unoxydiert. Um auch diese restliche Chrommenge zu oxydieren, verfährt man folgendermaßen: Das kieselsäurefreie, auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat wird mit konz. Ammoniak nahezu neutralisiert und mit verd. Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei Aluminium und das restliche dreiwertige Chrom gefällt werden.

Nach vollständigem Absitzen des Niederschlages wird dieser auf ein weitporiges Filter filtriert und so gut wie möglich chromatfrei gewaschen. Dann löst man ihn mit warmer verd. Salpetersäure vom Filtrat, dampft die Lösung ein und oxydiert das Chrom unter Anwendung von 5 ml konz. Salpetersäure und 0,2 g Kaliumchlorat in der oben beschriebenen Weise. Die oxydierte Lösung fügt man der Hauptlösung des Chromats hinzu.

In der Lösung, die nun alles Chrom als Chromat enthält**, erfolgt die *Chrombestimmung als Bleichromat*. Man macht die salpetersaure Lösung mit konz. Ammoniak schwach alkalisch und löst den entstandenen Aluminiumhydroxydniederschlag durch Zusetzen von 3 ml Eisessig. Beim Erwärmen wird die Lösung klar. Die bis zum Sieden erhitzte Lösung wird sodann unter stetem Umrühren tropfenweise mit Bleiacetatlösung*** versetzt und nach beendeter Fällung in bedecktem Becherglas etwa 30 sec im schwachen Sieden gehalten. Nach 1—1,5 Std Stehen bei Raumtemperatur hat sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt; er wird in einem Filtertiegel gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 110 bis 120° C getrocknet und als $PbCrO_4$ gewogen. Der empirische Umrechnungsfaktor für $Cr_2O_3$ beträgt 0,2328; während der theoretische Faktor 0,2352 ist. Aus dem

* Das oxydierende Gemisch von $HNO_3$ konz. + $KClO_3$ wirkt auf das dreiwertige Chrom derart energisch ein, daß damit auch das heftig geglühte $Cr_2O_3$ sehr leicht zu Chromsäure oxydiert wird. Auch dieses Versuchsergebnis von Storer u. Pearson kann ich durch Eigenversuche bestätigen.

** Einschließlich der geringen Chrommenge, die neben der Kieselsäure gefunden wurde (siehe unten).

*** Sie enthält 7,3 g krist. Bleiacetat in 100 ml Lösung. Zur Beseitigung der Trübe setzt man vor dem Auffüllen einige Tropfen Eisessig zu. 10 ml der Lösung fällen 0,1 g Cr.

Filtrat der Chromatfällung das bei vollständiger Oxydation des Chroms vollkommen farblos* ist, wird vor der Bestimmung des Aluminiums das überschüssige Blei nach Zugabe von 3—4 ml konz. Salpetersäure auf 100 ml Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Analysen von Chrom-Aluminiumgemischen wiedergegeben, die nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführt worden sind. Man erkennt, daß sowohl für Chrom als auch für Aluminium sehr befriedigende Werte erhalten werden.

Tabelle 1. *Trennung des Chroms von Aluminium*

| Angewendet $Cr_2O_3$ g | Gefunden $Cr_2O_3$ g | Differenz mg | Angewendet $Al_2O_3$ g | Gefunden $Al_2O_3$ g | Differenz mg |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2916 | 0,2908 | — 0,8 | 0,0954 | 0,0951 | — 0,3 |
| 0,2997 | 0,2995 | — 0,2 | 0,0932 | 0,0936 | + 0,4 |
| 0,2987 | 0,2985 | — 0,2 | 0,0945 | 0,0943 | — 0,2 |
| 0,3941 | 0,3940 | — 0,1 | — | — | — |
| 0,0800 | 0,0796 | — 0,4 | 0,0286 | 0,0289 | + 0,3 |
| 0,0304 | 0,0301 | — 0,3 | 0,0191 | 0,0190 | — 0,1 |
| 0,0407 | 0,0406 | — 0,1 | 0,0096 | 0,0094 | — 0,2 |

## II. Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit

Die beim Oxydationsprozeß des dreiwertigen Chroms unlöslich gewordene Kieselsäure ist stets mit etwas Chrom verunreinigt, was an der grünlich-gelben Farbe des geglühten Filterinhaltes erkennbar ist. Diese 1—2 mg betragende Chrommenge darf bei anspruchsvollen Analysen nicht vernachlässigt werden.

Um sie zu berücksichtigen, durchfeuchtet man die unreine Kieselsäure mit verd. Salpetersäure, fügt einen Tropfen starker Formalinlösung hinzu und erwärmt den Tiegel eine kurze Weile am Wasserbad, wodurch das reduzierte Chrom von der Kieselsäure abgegeben wird. Hierauf fügt man einige Tropfen konz. Salpetersäure und etwas Kaliumchlorat hinzu, erwärmt eine kurze Zeit auf dem Wasserbade, verdünnt den Tiegelinhalt mit wenig Wasser und filtriert die reine Kieselsäure ab. Das Filtrat ist mit der Hauptlösung des oxydierten Chroms zu vereinigen.

Die Menge der ausgeglühten reinen Kieselsäure wird der im wasserunlöslichen Teil der Aufschlußschmelze gefundenen Kieselsäure hinzugerechnet.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse von drei Parallelanalysen von Chromeisenstein und der von uns modifizierten Methode von Brunck.

Der gegen 100 bestehende Fehlbetrag ergibt sich daraus, daß das vorhandene dreiwertige Eisen nicht als $Fe_2O_3$ sondern als (sauerstoffärmeres) FeO berechnet wurde. Die gesonderte Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Eisens ist aber bei dem angewendeten Analysenverfahren unmöglich, da man das Erz oxydierend aufschließt. Nur das Aufschlußverfahren mit Salzsäure von P. Jannasch[2] dürfte hier zum

* 1—2 mg dreiwertiges Chrom verleihen dem Filtrat einen violettroten Stich.

*Tabelle 2*

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| $Cr_2O_3$ | 54,30% | 54,29% | 54,24% |
| FeO | 19,03% | 18,86% | 18,90% |
| $Al_2O_3$ | 8,32% | 8,37% | 8,40% |
| MgO | 13,38% | 13,39% | 13,36% |
| MnO | 0,20% | 0,19% | 0,23% |
| CaO | 0,10% | 0,10% | 0,08% |
| $SiO_2$ | 2,94% | 3,06% | 3,00% |
| | 98,27% | 98,26% | 98,21% |

Ziele führen, wobei das Erz in einem einseitig offenen Platinrohr in zugeschmolzenem Aufschlußrohr aus starkem Glas bei etwa 280° C mit Salzsäure unter Druck aufgeschlossen wird. In der Aufschlußlösung kann der ursprüngliche Eisen(II)-Gehalt maßanalytisch bestimmt werden.

## Zusammenfassung

Es werden einige Abänderungen des Arbeitsganges von O. Brunck zur Analyse von Chromeisenstein beschrieben. Sie beziehen sich insbesondere auf die Wiederoxydation des im Laufe der Analyse reduzierten Chroms zu Chromat mit Hilfe von Salpetersäure und Kaliumchlorat und auf die Abtrennung des Chromats von Aluminium durch Fällung als Bleichromat. Beleganalysen zeigen, daß das modifizierte Verfahren sehr befriedigende Resultate gibt.

## Literatur

[1] Brunck, O.: Quantitative Analyse, S. 137. Dresden und Leipzig: Verlag Th. Steinkopff 1936. — [2] Classen, A.: Handbuch der analytischen Chemie, II. Teil, Quantitative Analyse, 8.—9. Aufl., S. 294. Stuttgart: Verlag F. Enke 1924. — [3] Storer, F. H.: Amer. J. Sci. II, **45**, 190 (1868); vgl. diese Z. **9**, 71 (1870). — Vgl. auch Pearson, A. H.: Amer. J. Sci. II, **45**, 298 (1868); vgl. diese Z. **9**, 108 (1870).

Direktor Dipl.-Ing. Dr. Imre Sarudi, Szeged, Bartók Béla-tér 9 (Ungarn)

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

## III. Analyse organischer Stoffe

### 2. Qualitative und quantitative Analyse

**Zum spezifischen Nachweis von Nitroglycerin** empfiehlt J. LAMOND[1] folgende *Arbeitsweise*. 2—5 g fein zermahlenen Sprengstoff extrahiert man mit 5—10 ml 80%igem wäßrigem Äthanol und gibt das gleiche Volumen frisch bereitetes Neßlers Reagens[2] zu. Bei einer Nitroglycerinkonzentration $\geqq 1\%$ in der äthanolischen Lösung entsteht ein schwarzer Niederschlag, in 0.1%iger Lösung eine Gelbfärbung, die langsam braun wird. Mit Dimethyl- (ebenso Diäthyl-)-diphenylharnstoff sowie mit Nitroguanidin entsteht eine weiße opake, mit 2-Nitrodiphenylamin eine orange opake Lösung und mit Dinitrotoluol eine tief rotbraune Färbung. Sind diese Stoffe vorhanden, empfiehlt sich eine partielle Abtrennung. Ersatz von Äthanol durch Methanol oder Isopropanol gibt nur eine schwache Reaktion. Im Äthanol etwa vorhandener Acetaldehyd (der eine gelbe Fällung geben würde) kann durch Verkochen an der Luft entfernt werden.

[1] Analyst **82**, 768—769 (1957). Station Approach Buildings, Kidbrooke, London (England). — [2] VOGEL, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis. Sc. Ed., Longmans, Green & Co, Ltd., S. 643. London 1951. A. MÜHRDEL

**Über die Anwendbarkeit von Natriumtetraphenyloborat zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Polyalkylenoxyden** hat R. NEU[1] eingehende Untersuchungen angestellt. Natriumtetraphenyloborat bildet mit Polyglykoläthern in wäßriger Lösung nur eine Trübung, jedoch keinen Niederschlag. Wahrscheinlich ist das entstandene Salz noch etwas wasserlöslich. Der aus dem Natriumsalz über einen stark sauren Ionenaustauscher (Lewatit KSN) freigemachte Tetraphenylborwasserstoff dagegen kann bereits ohne Zusatz als Fällungsmittel verwandt werden. Im allgemeinen jedoch erfolgt die Fällung mit Natriumtetraphenyloborat unter Zusatz von Bariumchlorid. Strontiumnitrat, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat verhalten sich ähnlich. Die Menge des mit *Carbowachsen* entstehenden Niederschlages ist reproduzierbar. Er wird mit Hilfe von Quecksilberchlorid über die quantitative Bestimmung des Tetraphenylborrestes nach der Methode von G. WITTIG[2] untersucht. $(C_6H_5)_4BMe + 4\ HgCl_2 + 3\ H_2O = 4\ C_6H_5HgCl + 3\ HCl + MeCl + B(OH)_3$. Salzsäure und Borsäure werden titriert und Barium wird gravimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* Verf. hat 8 Produkte vom Mol.-Gew. 200, 620, 800, 1000, 1500, 4000, 6000 und 12000 untersucht. 1 ml der zu prüfenden Polyäthylenoxydlösung mit 10—100 $\mu$g Gehalt wird mit je 0,5 ml 5%iger Salzlösung zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Dann werden 0,5 ml 1%ige Natriumtetraphenyloboratlösung zugesetzt, die mit Essigsäure auf den $p_H$-Wert 5 gebracht worden ist. Bariumchlorid, Strontiumnitrat, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat geben mit 50 $\mu$g Polyäthylenoxyd sofort einen flockigen Niederschlag. Bei 10 $\mu$g entsteht mit Bariumchlorid, Strontiumnitrat, Calciumchlorid und Zinksulfat erst über Nacht ein Niederschlag, während Magnesiumsulfat mit 10 $\mu$g erst bei einem Mol.-Gew. von 1000, Cadmiumacetat und Aluminiumsulfat vom Mol-Gew. 620 an einen Niederschlag bilden. — *Bestimmung von Carbowachs.* Man löst 100 mg Probe in 10 ml Wasser, setzt 1 ml 10%ige Bariumchloridlösung zu, erhitzt 15 min im siedenden Wasserbad und versetzt nach dem Abkühlen mit 10 ml 3%iger Natriumtetraphenyloboratlösung. Der gebildete Niederschlag wird nach 14stünd. Stehen

in eine Glasfilternutsche filtriert, mit 100 ml Wasser gewaschen und bei 50° C im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Bei einem Polywachs vom Mol-Gew. 4000 ergibt sich im Mittel von 6 Bestimmungen eine Auswaage von 0,2504 g. Die größten Abweichungen betragen etwa ± 3%. Der Niederschlag enthält 1,64% Bor, 10,48% Ba, 46,66% $(C_6H_5)_4$ und 41,22% Carbowachs.

[1] Fette u. Seifen **59**, 823—826 (1957). Fa. Dr. Willmar Schwabe, G.m.b.H. Karlsruhe. — [2] Wittig, G., G. Keicher, A. Rückert und P. Ruff: Liebigs Ann. Chem. **563**, 114 (1949); **573**, 195 (1951). Eva Neuhaus

**Zur colorimetrischen Bestimmung von Glucuronsäure** empfehlen H. Kawabata, S. Tomioka und K. Umeno[1] die Reaktion mit Harnstoff in schwefelsaurer Lösung. — *Ausführung.* Man versetzt 1 ml der Probelösung (etwa 0,1% Glucuronsäure enthaltend) mit 10 ml 40%iger Schwefelsäure und 10 ml einer Lösung von 10 g Harnstoff in 100 ml 40%iger Schwefelsäure, erhitzt das Reaktionsgemisch 10 min im kochenden Wasserbad, kühlt anschließend 1 min im Eisbad und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung nach etwa 10—20 min bei 430 mμ gegen Schwefelsäure. Ein Blindversuch (ohne Harnstoff) wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird Glucuronsäurelacton verwendet. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Andere Zucker stören die Glucuronsäurebestimmung kaum. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] J. Pharmac. Soc. Japan **77**, 767—770 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Chugai Pharm. Co. Ltd. (Japan). K. Machner

**Um zur Konstitutionsaufklärung von Polysacchariden Mikromengen davon mit $^{14}C$ oder Tritium enthaltendem Methyljodid zu methylieren,** haben H. S. Isbell, H. L. Frush, B. H. Bruckner, G. N. Kowkabany und G. Wampler[1] die Makromethode von I. E. Muskat[2], wonach das Polysaccharid mit einer Lösung von Alkalimetall in flüssigem Ammoniak zu seinem Alkalialkoholat und dieses mit Methyljodid zum Methyläther umgesetzt wird, in den Mikromaßstab übertragen. Die hierzu entwickelte Apparatur mit auswechselbaren Reaktionsgefäßen ist im Original abgebildet und die Arbeitsweise ausführlich erläutert. Wahlweise kann man das Methyljodid auf die Alkaliverbindung des Polysaccharids entweder in Gegenwart des flüssigen Ammoniaks oder erst, nachdem dieses abdestilliert ist, einwirken lassen. Zur Vergrößerung der Reaktionsfläche gibt man Filter-Cel (Diatomeenerde) hinzu, welche später auch (durch Wägung) das darin gleichmäßig verteilte Material zur weiteren Verarbeitung ohne Entmischung verschieden hoch methylierter Komponenten zu unterteilen gestattet. Zum Verdünnen von radioaktivem Methyljodid eignet sich am besten Dimethoxyäthan. Das gewöhnlich durch mehrfache Wiederholung der ganzen Operation weitgehend methylierte Polysaccharid wird mit 90%iger Ameisensäure 4 Std auf dem Wasserbad verzuckert und das Gemisch der monomeren Methylzucker chromatographisch getrennt und identifiziert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1523—1528 (1957). Nat. Bur. Standards, Washington, D. C. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **56**, 693, 2449 (1934). F. Neumann

**Die Analyse von Xanthogenaten** wird von C. Du Rietz[1] beschrieben. Der Gehalt an Xanthogenatgruppen wird durch potentiometrische Titration mit einer 0,1 n Silbernitratlösung ermittelt. Als Elektrode dient ein Silberdraht, als Flüssigkeitsbrücke eine gesättigte $KNO_3$-Lösung. Damit der Niederschlag nicht die Elektrodenoberfläche bedeckt, muß gelegentlich geschüttelt werden; die Maßlösung muß tropfenweise zugegeben werden. Auch Verunreinigungen können mit $AgNO_3$ reagieren, manche davon, wie Sulfide, vor dem Xanthogenat, die meisten aber

hinterher. Trotzdem kann das Xanthogenat ermittelt werden, da es im Potentialbereich zwischen —460 und —220 mV allein reagiert. Da in stärker alkalischen Lösungen Fehler auftreten, wird in diesem Falle mit Borsäure gepuffert. — Wenn die Kettenlänge des Xanthogenats nicht bekannt ist, wird die Substanz in Aceton gelöst, filtriert und mit Äther wieder ausgefällt. Nach dem Filtrieren wird mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Wenn dann durch langsames Erhitzen auf 80—100° C auch noch der Wassergehalt bekannt ist, kann durch potentiometrische Titration der gereinigten Substanz das Molekulargewicht errechnet werden. Um zu bestimmen, ob ein Natrium- oder Kaliumsalz vorliegt, wird 1 g der Probe verglüht, mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und gewogen. — Das Analysenverfahren läßt sich auch für andere Thiosalze anwenden, die bei der Flotation eine Rolle spielen. — Außerdem wird die Beständigkeit von Äthylxanthogenat untersucht; bei $p_H$ 4 und 20° C ist nach 55 min die Hälfte zerfallen. Die freie Säure, deren $p_K$-Wert zu etwa 1,8 gefunden wird, ist unbeständiger, ihre „Halbwertszeit" beträgt bei 20° C nur 28 sec. Das Löslichkeitsprodukt des Silberxanthogenats liegt bei $10^{-19}$.

[1] Svensk Kem. Tidskr. **69**, 310—327 (1957). Roy. Inst. Technol., Stockholm (Schweden). G. Denk

**Die Genauigkeit photometrischer Analysen in binären Gemischen von Anthracen und Carbazol** wird von J. Świętosławska und H. Walędziak[1] experimentell überprüft. Die in früheren Arbeiten[2] rechnerisch abgeleiteten Formeln für die relativen Fehler werden in diesen Gemischen von 1—95% Carbazol und 5—99% Anthracen für 10 Meßwerte bis zu 10% Anthracen bestätigt. Unter 10% Anthracen treten Abweichungen auf. Ebenso bestätigen sich die theoretischen Ergebnisse in einer weiteren Versuchsreihe mit 8 Analysenwerten bei Gehalten von 0,25—2% Carbazol und 98—99,75% Anthracen. Verff. benutzen für das Zweikomponentensystem die Extinktionen bei den Wellenlängen 290 und 332 m$\mu$.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 4, 246—254 (1956) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. General Chemistry, Warszawa. — [2] Świętosławska, J.: Roczniki Chem. **30**, 569, 587 (1956); vgl. diese Z. **156**, 31, 32 (1957). H. Specker

**In 2,4- oder 2,4,6-Stellung mit Nitrogruppen oder Chlor substituierte aromatische Amine** können nach J. S. Fritz, A. J. Moye und M. J. Richard[1] in Pyridin mit *Triäthyl-n-butylammoniumhydroxyd* als Säuren potentiometrisch titriert werden. Diphenylaminderivate mit einer Nitrogruppe in 4-Stellung sowie Trinitrotoluol und Trinitrobenzol können auf die gleiche Art als einbasische Säuren titriert werden. In Einzelfällen ist es möglich, auch aus Gemischen die verschiedenen Komponenten zu bestimmen. — *Arbeitsweise.* 0,4—0,8 Milliäquivalente der Verbindung löst man in 40 ml Pyridin und titriert potentiometrisch mit einer 0,1 n Triäthyl-n-butylammoniumhydroxydlösung. Der Endpunkt wird graphisch ermittelt. Mit dem Lösungsmittel führt man eine Blindwertsbestimmung durch. Die wäßrige KCl-Lösung der Kalomelelektrode (Beckman Nr. 1170 oder Nr. 1170 bis 1171) ersetzt man durch eine gesättigte methanolische KCl-Lösung. Titrationskurven der einzelnen Amine sowie ihrer Gemische sind im Original abgebildet; die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen werden tabellarisch wiedergegeben. — *0,1 n Triäthyl-n-butylammoniumhydroxydlösung.* Äquivalente Mengen von Triäthylamin und n-Butyljodid kocht man unter Rückfluß, schüttelt 30 g des luftgetrockneten quartären Ammoniumjodids 90 min lang mit 90 ml absolutem Methanol und 27 g Silberoxydpulver, filtriert das Gemisch unter Stickstoff und füllt das Filtrat mit wasserfreiem Benzol auf 1 l auf. Eingestellt wird gegen Benzoesäure in Pyridin; der Titer ist nur wenige Tage konstant.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1685—1688 (1957). State Coll., Ames, Iowa (USA). W. Böhm

**Zur Identifizierung der isomeren Toluidine und Nitrotoluole** eignet sich nach J. Latinák[1] die Papierchromatographie[2], wenn man die Stoffe zunächst durch Bromieren in ihre weniger flüchtigen Bromderivate überführt und die Nitroverbindungen zu den Amidoverbindungen reduziert. Aus o- und p-Toluidin entstehen 4,6- und 2,6-Dibromderivate (I und II), aus m-Toluidin und Anilin 2,4,6-Tribrom-m-toluidin (III) und 2,4,6-Tribromanilin (IV). Bei der Papierchromatographie unter den nachstehend angegebenen Bedingungen haben die Bromderivate die $R_f$-Werte 0,50 (I), 0,28 (II), 0,13 (III), 0,23 (IV). Die Methode eignet sich zur Qualitätskontrolle technischer Produkte. — *Ausführung.* Zur Bromierung titriert man die Lösung von 0,1 g der Toluidine in 5 ml konz. Salzsäure und 30 ml Wasser mit 0,1 m Bromat-Bromidlösung (16,70 g $KBrO_3$ + 65 g KBr im Liter) zum Äquivalenzpunkt (Prüfung mit Jodidstärkepapier), schüttelt dann mit 10 ml Benzol aus und filtriert. Die Benzollösung dient zur Chromatographie. Von den Nitrotoluolen löst man 0,1 g in 3 ml Eisessig, gibt 2 ml konz. Salzsäure und 0,5 g Zinkstaub zu, erhitzt am Rückflußkühler bis zur Entfärbung, filtriert und bromiert im Filtrat mit der theoretischen Menge Bromat-Bromidlösung (die Prüfung mit Jodidstärkepapier versagt hier). — Die Chromatographie erfolgt absteigend auf Whatman-Papier Nr. 4, das mit einer 10%igen benzolischen Paraffinlösung imprägniert ist. Der Ölüberschuß aus dem Papier wird durch Durchziehen zwischen 2 Glasstäben beseitigt. Das Benzol wird verdampft. Die 1%igen benzolischen Lösungen der Bromderivate werden aufgetragen (optimal 5 $\mu$g Anilin, 10 $\mu$g m-, 80 $\mu$g p- und 100 $\mu$g o-Toluidin). Unmittelbar darauf wird das Chromatogramm im Gemisch Alkohol/Wasser/Essigsäure (20:14:1) entwickelt. Am vorteilhaftesten ist eine Entfernung von 15—18 cm der Front von der Startlinie, die nach etwa 4 Std erreicht wird (bei der Trennung von Anilin und p-Toluidin sind 20—22 cm erforderlich). Man trocknet das Chromatogramm bei 80° C, läßt dann 3—5 min lang nitrose Gase einwirken, entfernt die überschüssigen Stickoxyde im Luftstrom und besprüht schließlich mit einer Lösung von 0,5 g 2-naphthol-3,6-disulfonsaurem Natrium in 100 ml 5%iger Sodalösung. Die Bromderivate erscheinen als orangegelbe oder orangerote Flecken auf weißem Grunde. Mit Hilfe von Eichchromatogrammen können halbquantitative Bestimmungen der Isomeren durchgeführt werden.

[1] Chem. Listy **51**, 1493—1496 (1957) [Tschechisch]. Ostböhm. chem. Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Frühere Arbeiten von J. Latinák u. Mitarb. über die Trennung von Zwischenprodukten der Farbstofferzeugung durch Papierchromatographie vgl. diese Z. **161**, 293 (1958). O. Pollak von Emhofen

**p-Hydroxyphenylalkylamine** lassen sich, wie F. Schmidt[1] mitteilt, mit *1,2-Nitrosonaphthol* durch eine purpurrote Farbreaktion nachweisen. Die Empfindlichkeit dieses Farbnachweises ist sehr unterschiedlich. Tyramin wird noch bei Verdünnungen von $1:10^6$ angezeigt, während die Empfindlichkeit für 4-Hydroxyphenylalkylcarbonsäuren bedeutend geringer ist. Die Reaktion kann auch zur quantitativen Tyraminbestimmung herangezogen werden, wobei das Beersche Gesetz bis 60 $\mu$g erfüllt ist. Weiterhin kann die Reaktion auch zum Nachweis von p-Hydroxyphenylalkylderivaten auf Papierchromatogrammen dienen, wenn man diese Verbindungen vorher mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) nach F. Schmidt und D. Vorheier[2] auftrennt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 1—2 $\mu$g je Fleck. — *Nachweis von 4-Hydroxyphenylalkylaminen.* 2 ml der wäßrigen Probelösung, die 0,01—1 mg Substanz enthalten soll, werden mit 2 Tropfen einer 1%igen Lösung von 1,2-Nitrosonaphthol in absolutem Alkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. In die Lösung werden dann 3 Tropfen konz. Salpetersäure gegeben und nochmals aufgekocht. Bei Anwesenheit von p-Hydroxyphenylalkylderivaten tritt sofort Rotfärbung auf. Zur Stabilisierung der Farbe werden 2 ml kalt gesättigte

Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (bis zur schwach gelblichen Färbung mit konz. Salpetersäure versetzt) zugegeben und wieder aufgekocht. — *Bestimmung von Tyramin.* Die Arbeitsweise ist dieselbe wie oben. Die stabilisierte Lösung wird nach 1 Std Stehen mit einem Grünfilter S 50 photometriert. — *Anwendung des Nachweises auf Papierchromatogrammen.* Das Chromatogramm wird mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) entwickelt. Nach dem Trocknen an der Luft besprüht man beiderseits mit einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von 1,2-Nitrosonaphthol, läßt trocknen und besprüht mit 10%iger Salpetersäure. Nach 3 min Trocknen bei 100° C zeigen sich purpurrote Flecken. Durch Besprühen mit gesättigter Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung kann die Färbung stabilisiert werden.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 466—470 (1957). Univ. Jena. — [2] Naturwissenschaften **42**, 392 (1955); vgl. diese Z. **150**, 382 (1956). G. Kainz

**Alpha-Epoxyde mit einem tertiären C-Atom** kann man nach A. J. Durbetaki[1] dadurch bestimmen, daß man sie mit Zinkbromid als Katalysator zu den entsprechenden Aldehyden isomerisiert und diese zu den schwerlöslichen und daher gravimetrisch erfaßbaren 2,4-Dinitrophenylhydrazonen umsetzt. Auf diese Weise sind z. B. erstmals *α-Pinenoxyd, Camphenoxyd, 1,2-Diisobutylenoxyd* und *α-Methylstyroloxyd* zuverlässig quantitativ bestimmbar. — *Ausführung.* 2—3,5 g Epoxyd löst man in 5 ml über Na getrocknetem Benzol, fügt mindestens 10% der Einwaage wasserfreies Olefin (z. B. das dem Epoxyd entsprechende Olefin, wie α-Pinen, α-Methylstyrol, Diisobutylen, oder irgendein anderes) sowie 0,1 g wasserfreies Zinkbromid hinzu und erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 10 min in einem Ölbad von 98° ± 0,1° C unter Rückfluß (Luftkühlung) und gelegentlichem Umschwenken. Die Isomerisierung verläuft ziemlich heftig. (Das zu einer Analyse benötigte wasserfreie Zinkbromid bereitet man in haltbarer Form, indem man in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr von 170 mm Länge und 4 mm lichter Weite 0,1 g $ZnBr_2$ einfüllt, das ganze Rohr auf etwa 200° C vorheizt, dann den Teil mit dem Salz in einer Bunsenflamme bis dicht über den Schmelzpunkt des $ZnBr_2$ von 394° C erhitzt, wobei alles Wasser entweicht, und das Rohr 3 cm über dem Salz zuschmelzt. Zum Gebrauch ritzt und bricht man das Rohr und läßt den Teil mit dem Zinkbromid in den Reaktionskolben gleiten.) Man kühlt das Reaktionsgefäß in Wasser ab, spült das Kühlrohr mit carbonylfreiem Isopropylalkohol aus und überführt den Inhalt des Reaktionsgefäßes in einen 100 ml-Meßkolben, wobei man mit Isopropanol nachwäscht und damit auf genau 100 ml verdünnt. Von dieser Lösung gibt man 3—4 ml (genau gemessen) zu einer Mischung von 25 ml Isopropanol mit 50 ml Dinitrophenylhydrazinreagens (9 g in 1 l wäßriger 2 n Salzsäure), erwärmt 5—10 min auf 50 bis 60° C, stellt danach 1 Std in Eis, saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht sie mit 50 ml 2 n Salzsäure, saugt einige Minuten Luft hindurch und trocknet im Vakuum bei 50° C. Die Ergebnisse sind auf 1% reproduzierbar. — Der Olefinzusatz dient dazu, den Aldehyd vor Luftoxydation zu schützen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1666—1668 (1957). Food Machinery Chem. Corp., Buffalo, N. Y. (USA). F. Neumann

**Heterosubstituierte aromatische Verbindungen** lassen sich nach W. Levy und N. J. Cambell[1] durch Umsetzung mit *Benzalchlorid* in konz. Schwefelsäure nachweisen. E. Sawicki[2] fand nun, daß es zweckmäßiger ist, die Probe in Chloroform zu lösen, mit Trifluoressigsäure zu versetzen und nur einige Tropfen Schwefelsäure hinzuzufügen, um Nebenreaktionen, die mit konz. Schwefelsäure auftreten, zu vermeiden. Dieser Nachweis läßt sich auch photometrisch zur Bestimmung einzelner Verbindungen auswerten. — *Arbeitsweise.* In einem Reagensglas werden einige Kristalle oder Tropfen der aromatischen Probe in wenig Chloroform gelöst,

5 ml Trifluoressigsäure und 1 Tropfen Benzalchlorid hinzugefügt, es wird umgeschüttelt und 3 min stehengelassen. Dann gibt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu, schüttelt um und notiert die Farbe, die blau, violett oder grün sein kann. Falls der Test negativ ausfällt, unterschichtet man die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure, wartet, ob an der Grenzschicht eine Farbänderung auftritt, schüttelt um und notiert die Farbe. Bezüglich der Farbe einzelner Verbindungen vgl. das Original. Zur photometrischen Bestimmung verdünnt man mit Trifluoressigsäure und mißt die optische Dichte.

[1] J. chem. Soc. (London) **1939**, 1442. — [2] Chemist-Analyst **46**, 67—69 (1957). Univ. Gainesville, Florida (USA). G. Kainz

**Die UV-spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen Pyridinbasen** nach Extraktion mit Isooctan beschreiben T.-Ch. L. Chang und C. Karr jr.[1]. Aus den Ausgangslösungen, die in den angeführten Beispielen neben den Pyridinbasen noch Methanol enthalten, wird zunächst der Methylalkohol durch Destillation aus salzsaurer Lösung entfernt. Nach dem Abkühlen wird mit festem Kaliumhydroxyd neutralisiert und auf den $p_H$-Wert 10 eingestellt. Dann überführt man die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Man pipettiert 10 ml in einen Schütteltrichter und extrahiert zweimal mit je 10 ml Isooctan. In beiden organischen Phasen wird der Gehalt an Base UV-spektralphotometrisch bestimmt. Bei einem Verteilungskoeffizienten größer als 4 genügen 3 Ausschüttelungen, um direkt die Konzentration der wäßrigen Phase durch Messung der Extinktion der vereinigten Extrakte zu bestimmen. Bei kleineren Verteilungskoeffizienten wird, wie oben angegeben, nur zweimal ausgeschüttelt, in jedem Extrakt der Gehalt gemessen und der Verteilungskoeffizient berechnet. Beträgt z. B. die Konzentration der beiden organischen Phasen $X_1$ und $X_2$ (g/l) und verbleiben bei der ersten Ausschüttelung $Y_1$ (g/l) in der wäßrigen Phase zurück, dann lassen sich aus den Beziehungen $K = \frac{X_1}{X_2} - 1$ und $Y_1 = \frac{X_1}{K}$ der Verteilungskoeffizient $K$ und damit $Y_1$ berechnen. Die Gesamtmenge an Pyridinbase beträgt dann $X_1 + Y_1$. Auch mehrere gleichzeitig vorhandene Basen können nach diesem Verfahren nach dem bekannten Ansatz für Mehrkomponentensysteme bestimmt werden. Als Beispiel führen die Verff. eine Mischung aus *α-Picolin* (256 mμ), *2,3-Lutidin* (265 mμ) und *Chinolin* (313 mμ) an. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt bis 0,01 g/l Pyridinbase ± 2%. Verff. benutzen ein Beckman-DK-2-Spektralphotometer.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1617—1619 (1957). Low-Temperature Tar Lab., Morgantown, W. Va. (USA). H. Specker

**Alkylpyridine** haben nach H. E. Podall[1] charakteristische IR-Absorptionsmaxima von 11—15 μ und von 5—6 μ; die Lage der Banden im letzten Bereich ist in erster Linie abhängig von der Stellung der Alkylgruppen im Pyridinring. Weitere Banden von 7—9 μ können zum Nachweis der einzelnen Alkylreste (Methyl, Äthyl u. a.) herangezogen werden. Aus den UV-Spektren dagegen kann nur die Stellung der Alkylgruppen im Ring, nicht die Art der Alkylgruppen bestimmt werden. Untersucht werden *29 Alkylpyridine*, die einfach, zweifach und dreifach substituiert sind (*Methyl-*, *Äthyl-*, *Isopropyl-* und *tert. Butylgruppen*). Die Maxima der einzelnen Verbindungen in den untersuchten Wellenlängenbereichen sind in 7 Tabellen zusammengefaßt. Die UV-Spektren sind in 0,1 n Salzsäure und 0,1 n Natronlauge gemessen worden. Ferner enthält die Arbeit noch eine vergleichende Darstellung alkylierter Benzolderivate und Pyridinbasen. — Praktische Anwendung finden die Versuchsergebnisse bei dem Nachweis von Verunreinigungen in kommerziellem *2-Methyl-5-äthyl-* und *2,4,6-Trimethylpyridin*; auch die einzelnen Reinheitsstufen können mit Hilfe der IR-Spektroskopie laufend überprüft werden. Diese

Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten anderer analytischer Verfahren, wie z. B. der kyroskopischen Methode. Die UR-Spektren werden in Schwefelkohlenstoff (0,2 g in 5 ml $CS_2$) in 0,1 cm-Steinsalzküvetten mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, Serie 140, aufgenommen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1423—1426 (1957). Purdue Univ., West Lafayette, Ind.
H. Specker

**Die Bestimmung und den Nachweis der Fusarinsäure** führen K. Lakshminarayanan und D. Subramanian[1] durch Komplexbildung mit Kupfer mit Hilfe der früher[2] entwickelten Technik der Papierchromatographie durch. — Zur *Aufstellung der Eichkurve* werden 1,0—4,0 $\mu$g Fusarinsäure, die in 0,75 $\mu$l Wasser enthalten sind, gefolgt von 4 $\mu$g Kupfer als Kupfersulfat (5 mg/ml) in die Mitte eines Rundfilters (Whatman-Papier Nr. 1, Durchmesser 7,4 cm) getüpfelt. Das Papier wird an der Luft getrocknet und dann 95 min mit einem Gemisch aus n-Butanol-Essigsäure—Wasser (4:1:5) behandelt. Das entwickelte Chromatogramm wird mit Rubeanwasserstoffsäure (0,1%ig in Aceton) besprüht und die Farbintensität der Flecken durch Behandeln mit Ammoniakdampf[3] verstärkt. Jedes Chromatogramm wird in 8 gleiche Teile zerschnitten und die Ausdehnung der von der Kupfer-Fusarinsäure herrührenden grünen Bande unter dem Mikroskop gemessen (die Papierstücke liegen dabei zwischen 2 Glasplatten). Beim Auftragen der mittleren Bandendicke als Funktion des Logarithmus der Fusarinsäurekonzentration wird im obengenannten Konzentrationsbereich eine gerade Linie erhalten. Die Ausdehnung der Komplexbande zeigt sich unabhängig von der aufgetüpfelten Kupferkonzentration, solange diese in vernünftigen Grenzen bleibt. Nach gleichem Verfahren kann die Fusarinsäurekonzentration in unbekannten Proben ermittelt werden, wobei nach Möglichkeit durch Verdünnen der obengenannte Konzentrationsbereich erreicht werden muß und gegebenenfalls störende Stoffwechselprodukte abwesend sein sollen. Untersuchungen an einem dialysierten Kulturfiltrat von Fusarium vasinfectum Atk. ergeben 44,6 mg Fusarinsäure/l. Für 12 verschiedene Lösungsmittelgemische sind in einer Tabelle die $R_f$-Werte für Kupfer und den Kupfer-Fusarinsäure-Komplex zusammengestellt.

[1] Experientia (Basel) **13**, 350—351 (1957). Univ. Botany Lab., Madras (Indien). — [2] Lakshminarayanan, K.: Arch. Biochem. Biophysics **49**, 396 (1954); vgl. diese Z. **153**, 428 (1956). — [3] Lakshminarayanan, K.: Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B **40**, 167 (1954); vgl. diese Z. **153**, 449 (1956). D. Jentzsch

**Zum polarographischen Nachweis der Disulfidbindung in 5-Pyrimidyl-Disulfiden** in Gegenwart von Monosulfid und Thiol nehmen N. G. Luthy und B. Lamb[1] das Polarogramm etwa $10^{-4}$ molarer Lösungen in 0,1 m Kaliumhydroxydlösung auf, nachdem die Lösungen vor dem Eintauchen der Tropfelektrode ($t$ = 3,6 sec bei 64 cm Hg-Säule) mit Stickstoff von Sauerstoff befreit worden sind. Als Anode dient eine Kalomelelektrode. Bei *6-Methyluracil-5-disulfid* als Modellsubstanz wird von drei Stufen bei $E_{1/2}$ = —0,1, —0,25 und —0,58 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode nur die letzte als echte Diffusionsstufe zur Analyse verwendet. Ihre Höhe ist für $10^{-3}$ bis $10^{-4}$ m Lösungen der Konzentration proportional. Die Höhe der Stufe bei —0,25 V ist konzentrationsunabhängig, die Stufe bei —0,1 V ist eine für den Pyrimidinring charakteristische Oxydationsstufe, die, zwischen 0 und —0,1 V gelegen, auch bei schwefelfreien Uracilderivaten auftritt. Die untersuchten Substanzen unterliegen in der alkalischen Lösung verschieden starker Umsetzung zum Thiol. Bei der Modellsubstanz nimmt z. B. die Stufenhöhe in 24 Std um 5% ab. Parallel ausgeführte Absorptionsmessungen im UV-Licht, die zum Beweis der Thiolbildung dienen, werden auch zur Deutung der bei anderen schwefelhaltigen Pyrimidinen ohne Disulfidbindung auftretenden

polarographischen Stufen bei —1,5 bis —1,8 V herangezogen. Sie können zum Teil zur Strukturaufklärung dienen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1454—1456 (1957). Univ. Manchester und Tinsley Industrial Instruments, Ltd., London (England). K. Cruse

## IV. Spezielle analytische Methoden

### 2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

**Über den Chinoncharakter von Oxydationsprodukten bituminöser Kohle** berichten C. R. Kinney und D. L. Love[1]. Huminsäureähnliche Oxydationsprodukte, die durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf bituminöse Kohlen entstehen, lassen sich mit Hilfe von zwei Reduktionsstufen polarographisch analysieren. Dabei werden Wellen erhalten, wie sie bei der Reduktion von Verbindungen mit chinoider Struktur zu beobachten sind. Es wird besonders auf die analytische Bedeutung der Reduktionsstufen bei $E_{1/2}$ = etwa —0,5 V und $E_{1/2}$ = etwa —1,5 V hingewiesen. Die Wellen bei $E_{1/2}$ = —0,5 V sind wahrscheinlich auf die gleichzeitige Reduktion von Nitro- und Chinonstrukturen zurückzuführen, die Wellen bei $E_{1/2}$ = —1,5 V resultieren aus der Reduktion von Carbonylgruppen, die sich infolge der polarographischen, stufenweisen Reduktion chinoider Verbindungen gebildet haben. Verschiedene polycyclische Chinone und Aromaten liefern ganz ähnliche Wellen, wenn sie mit konz. Salpetersäure in der gleichen Weise behandelt worden sind. Die polarographischen Daten der untersuchten Verbindungen können einer ausführlich angelegten Tabelle in der Originalarbeit entnommen werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1641—1645 (1957). Dep. Fuel Technol., Univ. Park, Pa. (USA). K. Machner

**Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohle und Koks.** W. Schuhknecht und H. Kunz[1] nehmen ausführlich Stellung zu der Kritik, die R. A. Mott und H. C. Wilkinson[2] an der von ihnen[3] vorgeschlagenen Modifikation der Bestimmungsmethode nach Seuthe geübt haben.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 313 (1957). Saarbergwerke. — [2] Brennstoff-Chem. **38**, 212 (1957); vgl. diese Z. **162**, 74 (1958). — [3] Schuhknecht, W., u. H. Kunz: Brennstoff-Chem. **37**, 78 (1956); vgl. diese Z. **153**, 140 (1956).

Klaus Brodersen

**Zur Bestimmung von Bor in Kohle und Kokereiprodukten (Teer und Pech)** hat L. Wnękowska[1] eine Methode ausgearbeitet, die sich gut für Reihenanalysen eignet. Die Probe wird in einem Kjeldahl-Kolben mit konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber- und Kaliumsulfat als Katalysatoren sowie einiger Tropfen Phosphorsäure aufgeschlossen. Dabei reagiert das Bor mit der Phosphorsäure unter Bildung von Borylphosphat ($BOPO_3$), das in konz. schwefelsaurer Lösung nicht flüchtig ist. Nach der vollständigen Zersetzung der Probe wird mit Wasser verdünnt und das Bor als Methylborat in üblicher Weise abdestilliert. Der Aufschlußkolben und die Destillationsapparatur sind aus Quarz (Abbildungen im Original). Anschließend verdampft man das Destillat zur Trockne und bestimmt das Bor im Eindampfrückstand colorimetrisch nach der bekannten Carminmethode. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve werden Standardlösungen mit einem Borgehalt von 0—7,5 $\mu$g Bor in derselben Weise analysiert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 4, 301—310 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Minning Inst., Katowice (Polen). K. Machner

**Die Basen in flüssigen und festen Teerdestillaten** bestimmt man nach B. Westbunk[1] schnell und genau durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig. Man stellt sich hierzu eine ungefähr 0,1 n Maßlösung her, indem man 8,4 ml 70%ige Perchlorsäure mit Eisessig auf 1000 ml verdünnt. Ihren Wirkungswert ermittelt man durch Titration einer in Eisessig gelösten genauen Einwaage eines aus Carbolöl isolierten Basengemisches, wobei man Methylviolett als Indicator verwendet (Umschlag von Violett nach Blaugrün). Bei der Analyse von Teerdestillaten richtet sich die Einwaage nach dem zu erwartenden Basengehalt und beträgt bei weniger als 0,1% Basen 10 g, bei 0,1—2% 5 g, über 2% 2 g usw. Man löst in 20—50 ml Eisessig, fügt einige Körnchen Methylviolett hinzu und titriert. Der Umschlag ist auch bei gefärbten Lösungen deutlich zu erkennen.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 375—376 (1957), Braunschweig. F. Neumann

**Indol in Teerfraktionen** läßt sich, wie D. White und G. A. Vaughan[1] in Verbesserung einer Methode von N. M. Karavaev und I. M. Venier[2] mitteilen, so bestimmen, daß man aus dem Teer eine Fraktion, die das gesamte Indol enthält, durch Destillation abtrennt, das Indol mit salpetriger Säure zu einer roten Farbkomponente umsetzt und diese in alkoholischer Lösung bei 525 mμ photometriert. Homologe von Indol geben zwar ähnliche Farbreaktionen, können aber durch geeignete Fraktionierung von Indol, dessen Siedepunkt bei 253° C liegt, abgetrennt werden. Gehalte von 0,15—14% Indol werden in verschiedenen Teerfraktionen bestimmt. Die Standard-Abweichung der Methode beträgt 1,08%. — *Arbeitsweise.* Man löst die Teerfraktion, die zwischen 4 und 26 mg Indol enthalten soll, in denat. Alkohol zur 100 ml-Lösung auf, führt 10 ml davon in einen 100 ml-Meßkolben über, setzt 10 ml Wasser zu und füllt mit 50%igem wäßrigem Äthanol auf nahezu 100 ml auf. Dann fügt man 0,50 ml Natriumnitritlösung (2,0 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser) und 0,25 ml konz. Schwefelsäure hinzu, ergänzt mit 50%igem Äthanol bis zur 100 ml-Marke und schüttelt um. Nach 2 Std mißt man die Extinktion der Lösung bei 525 mμ gegen die Reagentien als Leerprobe. Zur Auswertung der photometrischen Ergebnisse wird in gleicher Weise eine Eichkurve mit Einwaagen von reinem Indol angefertigt.

[1] Analyst **82**, 597—599 (1957). Coal Tar Res. Assoc., Gomersal, Leeds (England). — [2] Dokl. Akad. Nauk SSSR., Otdel. Techn. Nauk, **1941**, Nr. 5, 35. G. Kainz

**Zur Schnellanalyse von Brennstoffaschen** schlagen W. Radmacher und W. Schmitz[1,2] für Natrium und Kalium die Flammenphotometrie, für Calcium und Magnesium die komplexometrische Methode, für Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink die Polarographie und für Mangan und Vanadium photometrische Verfahren vor. — Für die flammenphotometrische *Alkalibestimmung* wird 0,100 g Brennstoffasche 2mal mit 10—15 ml Flußsäure und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand in 10 ml 4 n Salzsäure gelöst, die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und nach Zugabe von 5 ml Phosphorsäure (20 ml $H_3PO_4$ [D 1,7] auf 1 l auffüllen) bis zur Marke aufgefüllt. Zur Aufstellung der Eichkurven für Natrium und Kalium verfährt man in üblicher Weise. — Zur *Calcium- und Magnesiumbestimmung* schließt man 0,5 g Asche mit etwa 5 g Kaliumnatriumcarbonat im Platintiegel auf, nimmt mit 50 ml Salzsäure (1:1) auf, überführt mit der ausgeschiedenen Kieselsäure in ein Becherglas, fügt einige Tropfen Perhydrol und etwa 200 ml Wasser hinzu und fällt mit carbonatfreiem Ammoniak. Die Fällung wird noch einmal wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden mit 100 ml konz. Salpetersäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 Tropfen konz. Salzsäure aufgenommen und auf etwa 100 ml verdünnt. Calcium und Magnesium werden dann nach der bekannten Methode mit ÄDTA, mit Murexid bzw.

Eriochromschwarz T als Indicator titriert. Verff. bestimmen Calcium und Magnesium in derselben Lösung, indem nach der Calciumtitration der Indicator (Murexid) mit Salzsäure und 1—2 Tropfen Bromwasser zerstört wird. — Für die Bestimmung von *Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink* werden 0,250 g Asche 2 mal mit je 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und 15—20 ml 40%iger Flußsäure abgeraucht. Der Rückstand wird in 30 ml Salzsäure (1:2) gelöst und diese Lösung mit etwa 50 ml Wasser in ein Becherglas aus Quarzglas gespült. Man gibt dann 10 ml Kaliumnatriumtartratlösung (500 g $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ im Liter) hinzu und stellt mit konz. Ammoniaklösung auf $p_H$ 8—9 ein. Man überführt die Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt etwa 3 mal mit 5 ml Dithizonlösung (2,5 g Dithizon in 1 l Chloroform) aus. Zur Abtrennung des Zinks werden die vereinigten Extrakte 3 mal mit je 25 ml 0,1 n Salzsäure geschüttelt und der salzsaure Extrakt nach entsprechender Vorbehandlung auf Zink polarographiert. Die in der Chloroformphase verbliebenen Elemente Kupfer, Nickel und Kobalt werden nach dem Eindampfen der Lösung und Zerstörung der organischen Substanz polarographiert. — *Mangan* wird nach dem Aufschluß mit Flußsäure in üblicher Weise mit Silbernitrat und Ammoniumperoxydisulfat oxydiert und bei 530 mμ photometrisch bestimmt. — Für die *Vanadiumbestimmung* werden 0,250 g Asche wiederum mit Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen, der Rückstand mit 20 ml 2 n Schwefelsäure gelöst und in ein 250 ml-Becherglas filtriert. Man dampft das Filtrat auf etwa 25 ml ein, fügt nacheinander 3 ml Salpetersäure (D 1,4), 1 ml Phosphorsäure (D 1,7) und 1,5 ml Natriumwolframatlösung (16,5 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ in 100 ml Wasser) hinzu und kocht 2 min. Man überführt in einen 50 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mißt die Lösung in 5 cm-Küvetten bei 436 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. Die Eichkurve verläuft von 0—0,16% Vanadium in Brennstoffaschen linear. Die mitgeteilten Ergebnisse für alle behandelten Elemente sind sehr befriedigend.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 270—274, 308—312 (1957). Brennstoffchem. Inst., Ruhrkohlen-Beratung GmbH., Essen. — [2] Vgl. dazu W. Radmacher u. W. Schmitz; vgl. diese Z. **161**, 210 (1958). H. Specker

**Zur Bestimmung des Sulfogruppengehaltes in dem Kationit Sulfokohle** verwenden N. P. Drozdov und A. N. Popov[1] die Isotopenverdünnungsmethode unter Zusatz von $^{35}S$. Durch chemische Analyse allein (ohne Verwendung von $^{35}S$) kann man den Gehalt an Sulfogruppen nicht bestimmen, da beim Sulfurierungsprozeß 29—75% des ursprünglich in der Kohle enthaltenen Schwefels abgespalten werden. Beim Sulfurierungsprozeß erfolgt keine Oxydation des ursprünglich enthaltenen Schwefels (Schwefelkies und organischer S) zu Sulfogruppen, diese stammen vielmehr nur vom zur Sulfurierung verwendeten Oleum her. Der Gehalt an Sulfogruppen in den Sulfokohleproben, die bei 100 oder 150° C gewonnen werden, ist praktisch gleich seiner Volumkapazität beim $p_H$-Wert 7. Diese Volumkapazität wird bestimmt, indem man durch eine Säule mit 2 g Sulfokohle in der H-Form $^1/_2$ l 10%ige $CaCl_2$-Lösung mit 2 ml/min fließen läßt und im Filtrat die entstandene Säure mit 0,05 n Natronlauge titriert. Mit steigender Sulfurierungstemperatur (20—200° C) fällt der Gesamtschwefelgehalt in den Sulfokohlen.

[1] Ž. prikl. Chim. **30**, 1074—1076 (1957) [Russisch]. A. v. Wilpert

**Um den Gesamtschwefel in Erdölprodukten zu bestimmen,** verbrennen O. N. Hinsvark und F. J. O'Hara[1] Einwaagen von 5—7 g während 3—10 min in einer überschüssigen Sauerstoff enthaltenden Wasserstoff-Sauerstoffflamme, saugen die Verbrennungsgase durch ein Absorptionsgefäß mit Wasserstoffperoxydlösung, fällen die Schwefelsäure mit überschüssiger Bariumacetatlösung und titrieren den Bariumüberschuß komplexometrisch zurück. Die hierzu entwickelte Apparatur ist in der

Originalarbeit abgebildet und die Arbeitsweise genau beschrieben. Das Kernstück ist ein „Atomizer"-Brenner (Nr. B-4020 Beckman-Instruments, Inc.), welcher mittels einer Capillare die flüssige Probe ansaugt und fein verteilt in die Flamme sprüht. — Zur Sulfatbestimmung läßt man zu der Absorptionsflüssigkeit aus einer Bürette 0,01 m Bariumacetatlösung bis zum Farbwechsel von Methylorange von Rot nach Orange und darüber hinaus noch 2 ml hinzufließen. Hierauf versetzt man mit 5 ml einer Pufferlösung vom $p_H$-Wert 4 (45,7 ml Eisessig und 27,7 g Natriumacetattrihydrat im Liter) und kocht 10 min, um gelöste Kohlensäure zu vertreiben und den Indicator durch den noch vorhandenen Peroxydüberschuß zu zerstören. Nach dem Abkühlen fügt man 2 ml 0,026 m Magnesiumchloridlösung (damit der Indicator Eriochromschwarz T anspricht), 10 ml Pufferlösung vom $p_H$-Wert 10 (67,5 g Ammoniumchlorid und 570 ml 29%iges Ammoniak im Liter) und 10 Tropfen Indicatorlösung (0,02 g Eriochromschwarz T und 2,0 g Hydroxylammoniumchlorid in 50 ml Wasser) hinzu und titriert das überschüssige $Ba^{2+}$ (+ $Mg^{2+}$) mit 0,0149 m ÄDTA-Lösung, welche gegen die $MgCl_2$-Lösung allein und gemeinsam mit dieser gegen 0,01 m $BaCl_2$-Lösung als Urtiter eingestellt worden ist. Zur Korrektur des Ergebnisses führt man eine Blindbestimmung durch, wobei man Wasserstoff allein ebenso lange wie bei der Erdölanalyse verbrennt. Bei Schwefelgehalten von 100 mg/kg und darüber sind die Ergebnisse gut reproduzierbar. — Der Vorteil des „Atomizer"-Brenners besteht darin, daß man hoch- wie niedrigsiedende und -viscose Erdölerzeugnisse gleich gut verarbeiten kann.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1318—1322 (1957). Girdler Co., Louisville, Ky. (USA).
F. Neumann

**Zur anodisch-polarographischen Bestimmung von aliphatischen Sulfiden in Petroleum** verwenden H. V. Drushel und J. F. Miller[1] die bereits früher angegebene Grundlösung aus salzsäurehaltigem Methanol-Nitrobenzolgemisch (30:70)[2], eine Ag/AgCl-Bezugselektrode (Spirale von 10 mm Weite bzw. Länge) ohne Überführung und das an der stationären Platinelektrode mit Wechselstrom gewonnene Spitzenpolarogramm. An *Thiacyclopentan* als Modellsubstanz werden die Abhängigkeit des Spitzenpotentials bei + 0,84 V und des Spitzenstroms $i_{sp}$ von der Konzentration und der Einfluß der Temperatur (Zunahme um 1,5% je Grad) untersucht. Da die Spitzenpotentiale für 7 verschiedene Sulfide innerhalb 0,10 V gleich sind, wird für die Analyse folgender Weg beschritten: Trotz der irreversiblen Oxydation (2-Elektronen-Reaktion) werden nach der Theorie für die reversible Reaktion scheinbare Diffusionskonstanten bei festgelegter Elektrodenoberfläche für 18 verschiedene Sulfide berechnet und in Beziehung gesetzt zum Molekulargewicht der Sulfide. Aus der geglätteten Kurve werden Stromkonstanten $J = i_{sp}/c$ berechnet, mit $c$ als Konzentration der Probe in der Grundlösung. Die Petroleumprobe wird zunächst der Molekulardestillation unterworfen. Die Einzelfraktion wird dann auf den Spitzenstrom untersucht und nach der Beziehung Gew.-% $= 3{,}2 \cdot i_{sp}/Jc$ analysiert. Der Grundstrom muß dabei berücksichtigt werden. Der Fehler der Bestimmung beträgt auch bei Verwendung unterschiedlicher Elektroden höchstens 5%, wenn nicht zu hochmolekulare Fraktionen (Asphaltfraktion) analysiert werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1456—1461 (1957). Mellon Inst. Ind. Res., Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 398 (1956); vgl. diese Z. **157**, 134 (1957).
K. Cruse

**Paraffin-Cycloparaffin-Trennungen.** R. W. Sauer, T. A. Washall und F. W. Melpolder[1] beschreiben die Trennung von Paraffinen und Cycloparaffinen in *Naphtha* durch kombinierte Verteilungs- und Verdrängungschromatographie. Bei der Verteilung wird Anilin (auf Silicagel aufgezogen) als stationäre Phase

verwendet, zur Verdrängung dient eine Mischung aus Isopropylalkohol und Benzol. Die aufgefangenen Fraktionen sind frei von Lösungsmittel. Bei der Trennung binärer Mischungen von Paraffinen und Cycloparaffinen konnten Fraktionen von einer Reinheit größer als 99% erhalten werden, die sich zum Studium von Mehrkomponentenanalysen und zur Eichung von Spektrometern für KW-Analysen eigneten. Gewisse Anhaltspunkte zeigten, daß auch Trennungen Paraffine-Monocycloparaffine-Dicycloparaffine möglich sind. Unter anderen konnte eine Fraktion mit 76% Dicycloparaffinen erhalten werden. — *Sorbens.* Das im Vakuum destillierte Anilin wird in n-Pentan gelöst und in einem in Eis stehenden Becherglas mit Silicagel (Davison grade 923, 100—200 mesh) 10—15 min in Berührung gebracht. Nach dem Absitzen wird der Pentanüberschuß dekantiert und im Stickstoffstrom eine Vortrocknung vorgenommen. Nach dem Einfüllen in eine heizbare Säule wird bei Zimmertemperatur durch den Stickstoffstrom der größte Teil des Lösungsmittels entfernt. Die letzten Spuren treten durch Spülen über Nacht bei strömendem heißem Wasser im Säulenmantel aus. Es werden Glassäulen (4 bis 24 mm ∅) mit einer Gesamtlänge von 1,20—15 m verwendet. Die längeren Säulen sind in Einheiten von je 2,50 m Länge unterteilt, die durch mit Sorbens gefüllte Capillaren (2 mm ∅) miteinander verbunden sind. Am Säulenende werden 0,05 bis 0,5 ml-Fraktionen in Zentrifugierröhren mit 0,01 ml-Teilung aufgefangen. Bei Verwendung von reinem Isopropylalkohol als Verdrängungsmittel konnte bei Untersuchungen an nichtaromatischen Naphthaproben deren „Überholen" durch das Verdrängungsmittel beobachtet werden. Durch Aufgeben von 2—5 ml Benzol auf die Säule nach der Probe entsteht zwischen dieser und dem Alkohol eine Pufferzone. Wird ein Fluorescenzindicator dem Benzol zugegeben, kann mit Hilfe einer UV-Lampe die Grenzzone zwischen Cycloparaffinen und Benzol verfolgt werden. Die mit einer durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit von weniger als 30 cm/Std (maximal 60 cm/Std) bei Zimmertemperatur ausgeführten Trennungen erfordern bei 7,20 m-Säulen etwa 24—30 Std, bei 15 m-Säulen 48—54 Std. Die einzelnen Fraktionen werden mit Hilfe des Brechungsexponenten und massenspektrometrisch identifiziert. Der an Testmischungen aus n-Heptan und Methylcyclohexan untersuchte Einfluß der Arbeitsbedingungen (Anilinkonzentration, Verhältnis von Probenvolumen zu Säulendurchmesser, Säulenlänge usw.) ist in Abbildungen graphisch dargestellt. Außerdem werden Versuchsergebnisse an Kuwait-Naphtha, an Fraktionen von paraffinischer Naphtha und an naphthenischer californischer Naphtha mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1327—1331 (1957). The Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa. (USA). D. JENTZSCH

**Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Aromaten in Kohlenwasserstoffraktionen,** die bis 180° C sieden, benutzen J. MORCILLO und J. A. VINÓS[1] die UR-Banden dieser Verbindungen im Bereich von 2,000—1,800 $cm^{-1}$. Ohne vorherige Destillation wird die UR-Absorption der Proben bei 1,957, 1,940, 1,915 und 1,895 $cm^{-1}$ bestimmt. An Mischungen mit 8 verschiedenen Komponenten werden solche Analysen durchgeführt. Der mittlere Fehler liegt bei $\pm 4\%$. Wichtig ist, daß die verschiedenen Aromaten in etwa gleichmäßiger Verteilung vorliegen. Bei einem Toluolgehalt von z. B. 42—61% treten größere Fehler auf. — Für eine vollständige Analyse werden etwa 30 min benötigt.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 589—596 (1957). Inst. de Química Física „A. de G. Rocasolano", Madrid. IRMGARD PFITZER

**Über die Anwendung der flüssigen Thermodiffusion zur Trennung von organischen Schwefelverbindungen** berichten C. J. THOMPSON, H. J. COLEMAN, C. C. WARD und H. T. RALL[1]. Zahlreiche binäre Gemische der reinen Schwefelverbindungen wie auch schwefelhaltige Petroleumdestillate werden in verschiedenen

Thermodiffusionskolonnen mit mehr oder weniger Erfolg aufgetrennt, wobei sowohl nach der kontinuierlichen als auch nach der schubweisen Arbeitsmethode verfahren wird. Während die kontinuierliche Arbeitsweise sich besonders für die *Anreicherung von Schwefelverbindungen in Petroleumdestillaten* anbietet, wird die schubweise Methode zur Abtrennung spezieller Konzentrate empfohlen. Es wird eine Halbmikrokolonne beschrieben (Probevolumen 0,95 ml), mit der ausgezeichnete Trennungen erzielt werden konnten. Einzelheiten in der Anwendung der Thermodiffusion sind in der Originalarbeit ausführlich beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1601—1611 (1957). Petroleum Exp. Stat., Bartlesville, Okla. (USA). K. Machner

**Zum Nachweis und zur Bestimmung von o-Phthalsäure und Bernsteinsäure in Lacken** eignet sich nach M. H. Swann[1] die Kondensation mit Hydrochinon zu dem orangegelben Chinizarin bzw. zu dem roten Dihydronaphthazarin. — *Ausführung. Nachweis von o-Phthalsäure.* 1 Tropfen Probelösung (Kunstharzlösung) und ungefähr 1 g Hydrochinon erhitzt man mit 2 ml konz. Schwefelsäure in einem Reagensglas unter Rühren mit einem Thermometer über einer Bunsenflamme langsam bis 190° C, läßt abkühlen, verdünnt mit etwa 25 ml Wasser und schüttelt mit 50—75 ml Benzol durch. Gelbfärbung der Benzolschicht zeigt die Gegenwart von o-Phthalaten an. Zur Erhärtung des Befundes kann man die Benzollösung nach dem Waschen mit Wasser mit 0,1 oder 0,2 n Alkalilauge schütteln, wobei die wäßrige Schicht eine violette Farbe annimmt. — *Nachweis von Bernsteinsäure.* Man verfährt wie vorher, wendet aber 3—4 Tropfen Harzlösung an. Das Reaktionsprodukt löst sich in Benzol mit roter Farbe, welche mit Alkali in blau umschlägt. Ist neben Succinaten auch o-Phthalat vorhanden, so verdeckt die daraus entstehende Farbe die schwächere aus der Bernsteinsäure. — *Quantitative Bestimmung von o-Phthalaten.* Von einer 0,1—0,3 g Trockensubstanz in 100 ml Benzol oder Aceton enthaltenden Probelösung läßt man ein höchstens 4 mg Phthalsäureanhydrid entsprechendes Volumen in einem 25 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben bei 105° C eintrocknen, gibt genau 1 g Hydrochinon und 2 ml Schwefelsäure hinzu, verschließt und stellt zuerst $^1/_2$ Std in einen Trockenschrank von 105—110° C, dann 2 Std in einen auf genau 145° C vorgeheizten Ofen. Während dieser Zeit mischt man 2—3mal vorsichtig durch. Nach dem Kaltwerden löst man allmählich in 25—30 ml Wasser, extrahiert nacheinander mit 75 und 20 ml Benzol, wäscht die Extrakte getrennt mit Wasser säurefrei, vereinigt sie unter Filtrieren in einem 100 ml-Meßkolben, verdünnt bis zur Marke mit Benzol und mißt die Absorption bei 480 m$\mu$. Unter denselben Bedingungen stellt man mit Kaliumhydrogenphthalat eine Eichkurve zwischen 0,5 und 4,0 mg Phthalsäureanhydrid her. Die Reproduzierbarkeit ist zwar nicht so gut wie bei der entsprechenden ASTM-Methode[2], aber die neue Methode ist allgemeiner anwendbar und wird weniger durch andere Säuren gestört. — *Quantitative Bestimmung von Bernsteinsäure.* Je Analyse wendet man 4—25 mg Bernsteinsäure an, erhitzt nur auf 135° C, extrahiert mit 40 ml Benzol, verdünnt auf 50 ml und mißt die Absorption bei 520 m$\mu$. Die Eichkurve stellt man mit reiner Bernsteinsäure her. — Maleinsäure reagiert ebenfalls mit Hydrochinon, doch ist die entstehende Farbe nicht mit Benzol extrahierbar. — Die mit Bernsteinsäure hervorgerufene Farbe wird in 2 Std bei 145° C zerstört, so daß Succinate die Phthalatbestimmung nicht stören. — Iso- und Terephthalsäure und andere Dicarbonsäuren stören nicht. Dagegen ergibt das Addukt von Maleinsäure und Isopren dieselbe Farbe und Stärke wie o-Phthalsäure und ist deshalb von dieser nicht zu unterscheiden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1352—1353 (1957). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA). — [2] Amer. Soc. Testing Materials. ASTM-Standards, D 1306 und D 1307 (1954). F. Neumann

**Zur Bestimmung von Phthalatestern in Sprengstoffen** empfehlen H. Stalcup, F. McCollum und C. L. Whitman[1] ein neues Verfahren, das auf der Reduktion der Nitroester und aromatischen Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure, der darauffolgenden Verseifung der Phthalatester mit äthanolischer Kalilauge und der schließlichen gewichtsanalytischen oder volumetrischen Bestimmung der Phthalate als Dikaliumphthalat beruht. Das Verfahren wird an *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Dibutyl-* und *Dioctylphthalat* in Gegenwart von *Nitroglycerin*, *Dinitrotoluol*, *2-Nitrodiphenylamin*, *Diphenylamin*, *Äthylcentralit* und *Triacetin* geprüft. — *Ausführung. Zur gravimetrischen Bestimmung* extrahiert man 2 g des gemahlenen Sprengstoffes (20 mesh) im Soxhlet-Apparat 3 Std mit Methylenchlorid, verdampft das Methylenchlorid, löst den Eindampfrückstand in 25 ml 65%iger Essigsäure, erhitzt auf etwa 70° C, läßt nach Zusatz einiger Tropfen gesätt. Kupfersulfatlösung 15 min stehen und gibt dann portionsweise 5 g Zinkstaub zu. Anschließend filtriert man die heiße Lösung in 250 ml Wasser, wäscht 2mal mit je 10 ml heißer 65%iger Essigsäure und etwa 75 ml Methylenchlorid nach, schüttelt 1 min und läßt die organische Schicht ab. Die Extraktion der wäßrigen Phase wird noch 2mal mit je 25 ml Methylenchlorid wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden mit 50 ml 10%iger $K_2CO_3$-Lösung versetzt und kräftig geschüttelt (die erhaltene Lösung muß gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren). Man läßt die organische Schicht ab und wiederholt dann die Extraktion noch einmal mit 10 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Extrakte werden bis zum Verschwinden des Methylenchloridgeruches und des Wassers eingedampft. Unmittelbar danach versetzt man den Rückstand mit 25 ml 0,5 n wasserfreier äthanolischer Kalilauge, erhitzt 1 Std auf 60—70° C, kühlt und gibt 25 ml wasserfreien Äther zu. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert (Glasfiltertiegel), mit einem höchstens 0,25% Wasser enthaltenden Gemisch aus Äther und Äthylalkohol (1:1) alkalifrei gewaschen und 1 Std bei 210° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Kaliumphthalatniederschlag enthält oft noch geringe Mengen Kaliumcarbonat als Verunreinigung. Zu ihrer Bestimmung löst man den Niederschlag in warmem Wasser und titriert mit 0,05 n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator. — *Zur maßanalytischen Bestimmung* der Phthalatester wird der Sprengstoff in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. Den erhaltenen Kaliumphthalatniederschlag löst man dann in 30 ml Eisessig, gibt 5 Tropfen 0,1%ige Eisessiglösung von Kristallviolett zu und titriert mit 0,1 n $HClO_4$-Lösung in Eisessig bis zum Farbumschlag nach Blau. Bei der Bestimmung von *Dimethylphthalat* muß ein Korrekturfaktor angewendet werden, da nur 94% der eingesetzten Estermenge wiedergefunden werden. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1479—1482 (1957). Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA). K. Machner

Im Anschluß an die vorstehende Arbeit behandeln H. Stalcup, M. I. Fauth, J. O. Watts und R. W. Williams[1] die Bestimmung von *Dioctylphthalat (gegebenenfalls 2-Nitrodiphenylamin) in Sprengstoffen*. Die Nitroverbindung und etwa anwesendes Nitroglycerin werden durch Wasserstoff unter Druck, in Gegenwart von Palladiumschwarz oder Platinoxyd als Katalysatoren, reduziert. Die Originalarbeit enthält ausführliche Arbeitsvorschriften, aus denen folgendes angeführt sei: *Bestimmung von Dioctylphthalat (I) und 2-Nitrodiphenylamin (II) in derselben Probe.* Man extrahiert 7,5 g Probe (20 mesh) 6 Std im Soxhlet mit 100 ml 95%igem Äthanol, filtriert und füllt das Filtrat mit Äthanol auf 250 ml auf. 50 ml davon werden in einem Parr-Druckgefäß mit 0,3 g Palladiumschwarz versetzt und mit Wasserstoff unter Druck (2,1 Atm.) 1 Std geschüttelt. Man filtriert, wäscht mit Äthanol, läßt die mit Äthanol auf 250 ml verdünnte Lösung durch eine mit Äthanol gründlich gewaschene Säule (20×3 cm) von Amberlite IR-120 fließen und mißt

die Extinktion von I im Durchlauf bei 276 m$\mu$. Zur Bestimmung von II verdünnt man den ursprünglichen äthanolischen Extrakt der Probe mit Äthanol auf das doppelte Volumen und mißt ohne zu reduzieren bei 425 m$\mu$. — *Bestimmung von Dioctylphthalat allein.* Man extrahiert 1 g Probe (20 mesh) 4 Std mit 65 ml eines Gemisches Pentan—Methylenchlorid (2:1), verdampft den Extrakt zur Trockne, nimmt mit 40—50 ml Isopropanol auf, versetzt mit 0,2 g Platinoxydkatalysator und behandelt wie oben mit Wasserstoff unter Druck, bis die Farbe von II verschwunden ist. Die filtrierte Lösung wird auf 50 ml eingeengt und mit 25 ml 0,5 n isopropanolischer Kalilauge 20—25 min am Rückflußkühler erhitzt ($NH_3$ wird dabei ausgetrieben). Nach Zugabe von 25 ml Benzol filtriert man und wäscht zunächst mit Isopropanol—Benzol (2:1), dann mit Isopropanol allein. Zur spektrophotometrischen Bestimmung löst man den Niederschlag im Filtertiegel mit Wasser, versetzt mit 5 ml konz. Salzsäure, füllt mit Wasser auf 250 ml auf und mißt die Extinktion bei 276 m$\mu$. Die Eichkurve wird mit reinem Kaliumhydrogenphthalat hergestellt. — *Zur gravimetrischen Bestimmung* von I geht man von 5 g Probe aus, verfährt wie vorstehend beschrieben, trocknet aber den gewaschenen Dikaliumphthalatniederschlag 1 Std bei 225—250° C und wägt. Für mitgefälltes $K_2CO_3$ ist die S. 51 angegebene Korrektur anzubringen (siehe vorstehendes Referat). — *Zur polarographischen Bestimmung* verfährt man wie bei der spektrophotometrischen Methode bis zur Austreibung von $NH_3$ aus der Isopropanollösung. Man verdünnt die Lösung dann mit Isopropanol auf 100 ml, versetzt 10 ml davon mit 2 ml wäßriger 0,1 m Tetrabutylammoniumhydroxydlösung, bringt mit 50%igem Isopropanol auf 25 ml und polarographiert von —1,5 V an.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1482—1485 (1957). Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA). K. Machner

**Bestimmung der Erucasäure in Rüböl.** T. A. Şeşbeş[1] hat verschiedene in der Literatur angegebene Methoden zur Bestimmung der Erucasäure überprüft und festgestellt, daß folgende *Arbeitsweise* die besten Ergebnisse liefert: Man verseift mit Kalilauge in Acetonlösung und kühlt. Dabei kristallisieren die festen Fettsäuren (Arachin-, Myristin-, Stearin- und Erucasäure) in Form ihrer Kaliumsalze aus, während die flüssigen Fettsäuren in das Filtrat übergehen. Die auf dem Filter befindlichen Kaliumsalze werden in Wasser gelöst, aus der Lösung werden die Fettsäuren mit Salzsäure abgeschieden. Man trennt sie nach der Bromestermethode weiter und bringt die abgetrennte Erucasäure schließlich zur Wägung. Die so gewonnene Säure hat nahezu den theoretischen Schmelzpunkt (34,5° C statt theoretisch 35° C). Weniger günstige Resultate liefert die Magnesiumseifenmethode, bei der die festen Fettsäuren in Form der Magnesiumsalze aus alkoholischer Lösung gefällt und dadurch von den flüssigen Fettsäuren getrennt werden. Es ist auch nicht empfehlenswert, die Ölprobe unmittelbar zu bromieren, dadurch die ungesättigten Säuren (Öl-, Linol-, Erucasäure) abzutrennen und dann erst die Erucasäure von den anderen Säuren nach der Kaliumsalzmethode zu trennen. — Zur *Durchführung* der Kaliumsalzmethode löst man 10 g Öl in 180 ml wasserfreiem Aceton und versetzt bei 25° C mit 40 ml n Kalilauge. Die über Nacht im Eisschrank abgeschiedenen, abfiltrierten und mit Aceton von 0° C gewaschenen Salze der festen Fettsäuren werden nach Lösen in Wasser mit halbverdünnter Salzsäure zerlegt, die freien Säuren in üblicher Weise abgetrennt und nach Lösen in wasserfreiem Äther (Filtrieren) aus diesem durch Abdampfen des Lösungsmittels im $CO_2$-Strom in reiner Form isoliert und gewogen. Zur Veresterung werden die Fettsäuren während 12 Std mit dem doppelten Volumen absol. Alkohol, dem man 2% seines Gewichtes an konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, auf 100—110° C erhitzt. Nach vorsichtiger Neutralisation der Schwefelsäure mit alkoh. Kalilauge wird der Überschuß an Alkohol abdestilliert, so daß sich die Esterschicht und die Glycerinschicht

(mit Alkalisulfat) abtrennen. Nachdem die Glycerinschicht entfernt, die Esterschicht durch mehrmaliges Waschen mit Wasser gereinigt und der Ester anschließend getrocknet worden ist, erfolgt die Veresterung mit Brom, indem man den Ester in der 5fachen Menge Chloroform löst, auf 0° C abkühlt und Brom zutropft (die notwendige Menge wird aus der JZ errechnet). Nach $^1/_2$ Std Stehen in der Kälte wird dann das Chloroform im $CO_2$-Strom abdestilliert, der Rückstand erst mit $NaHCO_3$-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen und im Kohlensäuretrockenschrank getrocknet. Die Wägung des erhaltenen Rückstandes ergibt die Menge an Erucasäure. Die weitere Trennung der bromierten Ester erfolgt durch Destillation im Vakuum, wobei die Ester der gesättigten Fettsäuren bei viel niedrigerer Temperatur übergehen als die Ester der ungesättigten Säuren.

[1] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **22**, 214—224 (1957). Univ. Istanbul (Türkei). H. Kathen

**Zur Bestimmung von Mono- und Dimethylolharnstoff in initialen Harnstoffkondensationsprodukten** eignet sich nach S. Tanaka, M. Ogawa, Y. Miyamoto und N. Yoshimi[1] die Ultrarotabsorptionsspektrophotometrie. Man benutzt dazu die Kaliumbromidscheibentechnik. Zur Auswertung dienen die Absorptionsbanden bei 9,87 $\mu$ (Monomethylolharnstoff) und 9,53 $\mu$ (Dimethylolharnstoff). Die Abweichungen liegen bei 1,7%.

[1] Jap. Analyst **6**, 562—564 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokio a. Fudo Chem. Ind. Co., Ltd. (Japan). F. Neumann

**Zum Nachweis kleiner Glucosemengen in konzentrierten Maltoselösungen** eignet sich nach L. A. Michailova, K. A. Dunajevskaja und L. N. Jefremova[1] die Papierchromatographie. Es wird aufsteigend mit 87grädigem Äthylalkohol als Lösungsmittel gearbeitet. Als Entwickler dient eine Lösung von Anilinphthalat in wassergesättigtem n-Butylalkohol. Die kleinste nachweisbare Menge Glucose beträgt 2,5 mg. Die Maltose-Standardlösungen werden durch Gären bei 30° C mit Kulturen, die nur die Glucose vergären, glucosefrei hergestellt. Mit dem papierchromatographischen Verfahren können noch Beimengungen von 0,1% Glucose zu Maltose (in 0,01 ml 20%iger Maltoselösung) nachgewiesen werden. Maltosepräparate mit weniger als 0,1% Glucose können zu bakteriologischen Zwecken (Nährbouillon) verwendet werden. Das vorgeschlagene Verfahren ist einfacher und zuverlässiger als es die bisher gebräuchlichen Verfahren sind.

[1] Laborat. Delo **3**, H. 4, 24—25 (1957) [Russisch]. Allunions Inst. für chem. Reagentien, Moskau. A. v. Wilpert

**Über die Wasserbestimmung in Stärken, Stärkederivaten und Stärkenebenprodukten** nach der Karl-Fischer-Methode berichten E. Eberius und W. Kempf[1]. Die Untersuchungen erstreckten sich auf verschiedene *Stärkesorten, Kleber, Dick- und Dünnsäfte sowie Sirupe*, daneben auf *Maiskeime, Reibsel* und *Pülpen*. Die Pulver und Puder mit Korngrößen zwischen 5 und 40 $\mu$ werden entweder in Fischer-Lösung eingewogen und nach dem alsbaldigen Entfärben der Lösung mit Fischer-Lösung austitriert (direktes Verfahren) oder die Einwaage wird in austitriertem Methanol aufgeschlämmt und nach 30 min titriert (Laugeverfahren). Außerdem können größere Einwaagen in 250 ml-Meßkolben mit wasserfreiem Methanol extrahiert und danach in aliquoten Teilen des Extraktes titriert werden (Extraktionsverfahren). Die Maiskeime werden vorsichtig im Starmix zerkleinert, die fein zerteilte Masse wird mit Methanol angeschlämmt und die erhaltene Suspension titriert. Säfte, Sirupe und Pülpen werden in trockene Titrierkölbchen eingewogen und ohne Zusatz von Methanol oder anderer Verdünner (Äthanol, Pyridin) direkt

titriert. Die Einwaagen sind so zu bemessen, daß je Titration 20—40 ml Fischer-Lösung (Wasseräquivalent 3 mg/ml) verbraucht werden. Titriert wird visuell ohne Fremdindicator auf den Farbumschlag von Gelb nach Braun oder elektrometrisch auf Zeigerausschlag des Meßgerätes. Die Ergebnisse der visuellen Titration stimmen in allen Fällen mit denen der elektrometrischen Titration überein. Der Farbumschlag läßt sich auch in Suspensionen oder trüben Titriermedien ohne Schwierigkeiten erkennen. Die Bestimmung verläuft rasch, ist exakt und liefert gut reproduzierbare Werte. Nach den beschriebenen Untersuchungen liegen bei pulverförmigen Substanzen die nach der Karl-Fischer-Methode (Laugeverfahren) erhaltenen Werte um 0,5—0,6% höher als die durch Trocknung im Brabender-Halbautomaten bei 130° C/1 Std erzielten Ergebnisse.

[1] Stärke **9**, 77—81 (1957). Zinkhütte vorm. Grillo, Duisburg-Hamborn.
K. Machner

**Zur quantitativen Bestimmung von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat neben anderen Komponenten in Seifenpulvern** empfehlen M. Krajčinović und J. D. Jovanović[1] eine Methode, die den Anforderungen der technischen Analyse genügt. Die Methode wird wie folgt skizziert. Man bestimmt den Trockenverlust (5 g Seifenpulver werden bei 145° C bis zur Gewichtskonstanz — etwa 9 Std — getrocknet), den Wassergehalt und den Kohlendioxydgehalt der Probe. Der Wassergehalt wird nach der Xylolmethode ermittelt (10 g Seifenpulver werden mit 100 ml Xylol, etwas Quarzsand und Paraffin versetzt und 2 Std destilliert), der Gehalt an Kohlendioxyd wird nach Geissler bestimmt (2—3 g der Probe werden im Geissler-Apparat mit verdünnter Salzsäure zersetzt). Die Differenz zwischen dem Trockenverlust bei 145° C und dem Wassergehalt der Probe entspricht dem Gehalt an Natriumhydrogencarbonat. Aus dem Kohlendioxydgehalt der Probe läßt sich dann unter Berücksichtigung der $CO_2$-Menge, die vom Hydrogencarbonat abgespalten wurde, der Natriumgehalt des Seifenpulvers errechnen.

[1] Fette u. Seifen **59**, 753—755 (1957). Inst. org.-chem. Technol., Techn. Fak., Zagreb (Jugoslawien). K. Machner

**Die Abtrennung der isomeren Trichlorphenole und die Bestimmung des 2,4,5-Trichlorphenolgehaltes von technischem 2,4,5-Trichlorphenol sowie die Analyse von technischem 2,4-Dichlorphenol** lassen sich nach D. Logie[1] an Anionenaustauschern in methanolischem Medium durchführen. Verf. benutzt dazu die in Abb. 1 abgebildete Anordnung, deren Säulenteil (13 mm lichte Weite) in einer Höhe von $30 \pm 1$ mm mit dem stark basischen Anionenaustauscher „De-Acidite FF" (Permutit Company Ltd.), Korngröße 50 $\mu$, in der Acetatform beschickt wird. Der Austauscher wird in die mit Methanol gefüllte und nach unten mit einem Pfropfen aus Glaswolle verschlossene Säule eingeschlämmt, mit einem Papierfilter und Glaswolle bedeckt und mit dem Auslaufrohr abgeschlossen. — *Bestimmung von 2,4,5-Trichlorphenol:* 0,2500 g des technischen Produktes werden in Methanol zum Volumen von 250 ml gelöst. Davon pipettiert man 20 ml in den Zulaufbehälter der Säule, läßt sie über den Zweiweghahn durch die Säule fließen (3 ml/min), wäscht 3 mal mit je 10 ml 0,02%iger methanolischer Essigsäure nach und läßt noch 200 ml dieser Säure durch die Säule fließen; das gesamte Eluat wird verworfen, es enthält das 3,4,5-Isomere. Nun spült man den Zulauf mit 0,2%iger methanolischer Essigsäure und eluiert die Säule mit 200 ml der gleichen Säure. Das im Eluat vollständig enthaltene 2,4,5-Trichlorphenol kann entweder spektralphotometrisch bei 292 m$\mu$ oder, nach Eindampfen mit 10 ml n Natronlauge auf dem Dampfbad bromatometrisch nach W. F. Koppeschar[2] bestimmt werden. Das auf der Säule verbliebene

2,3,6-Trichlorphenol läßt sich mit 5%iger methanolischer Essigsäure eluieren. Nach anschließendem Spülen des Zulaufs und Waschen der Säule mit 200 ml Methanol ist die Anordnung wieder betriebsfertig. — *Analyse von technischem 2,4-Dichlorphenol: a) Bestimmung des 2,4-Isomeren.* 10 ml einer 0,1%igen Lösung des Probenmaterials in 0,2%iger methanolischer Triäthylaminlösung werden auf die Säule gegeben, die zuvor 3mal mit je 10 ml einer methanolischen Triäthylamin-Triäthylammoniumacetat-Puffermischung gewaschen worden ist (Puffermischung: 69,9 ml Triäthylamin und 28,6 ml Eisessig werden in Methanol zu 1 l gelöst; 20 ml dieser Lösung werden mit Methanol zu 1 l verdünnt. 200 ml dieser Triäthylammoniumacetatlösung werden mit 0.2%iger methanolischer Triäthylaminlösung auf 1 l verdünnt). Zunächst wird mit 170 ml der Puffermischung das p-Chlorphenol eluiert (3 ml/min). Anschließend eluiert man das 2,4-Dichlorphenol mit 150 ml verdünnter, methanolischer Triäthylammoniumacetatlösung (s. o.), verdünnt das Eluat mit der gleichen Lösung zu genau 200 ml und mißt seine Extinktion bei 288 m$\mu$ in 1 cm-Küvetten gegen Triäthylammoniumacetatlösung (Unicam SP 500). — *Zur Bestimmung von 2,6-Dichlorphenol und von 2,4,6-Trichlorphenol* gibt man 100 ml einer 0,1%igen Probelösung in verdünnter Triäthylammoniumacetatlösung (s. o.) auf die Säule, eluiert mit 200 ml zunächst das p-Chlorphenol und das 2,4-Dichlorphenol und anschließend mit 95 ml 0,2%iger, methanolischer Essigsäure das 2,6-Dichlorphenol. Das Eluat wird mit dem Elutionsmittel zu 100 ml ergänzt und bei 288 m$\mu$ gemessen. — Das 2,4,6-Trichlorphenol wird mit 95 ml 5%iger methanolischer Essigsäure eluiert und in dem zu 100 ml ergänzten Eluat gegen die gleiche Lösung bei 296 m$\mu$ photometriert. — *Zur Bestimmung von p-Chlorphenol* wird die Säule mit 100 bis 150 ml einer 0,1%igen Probenlösung in 0,2%igem methanolischem Triäthylamin beschickt; das Eluat fängt man in 10 ml-Fraktionen auf. Die an den einzelnen Fraktionen bei 283 m$\mu$ gegen die Puffermischung (s. o.) gemessenen Extinktionen erreichen nach der vierten bis fünften Fraktion konstante Werte $S$. Hieraus und aus der in gleicher Weise gemessenen Extinktion $P$ einer 0,005%igen p-Chlorphenol-Lösung in Puffermischung resultiert der gesuchte Gehalt zu: Prozent p-Chlorphenol $= 5 \cdot S/P$. — Die Reproduzierbarkeit der Verfahren wird mit einigen Beispielen belegt. — Die Arbeit schließt mit einer kurzen theoretischen Betrachtung, in welcher die optimalen Trennbedingungen aus den Dissoziationsgleichgewichten abgeleitet werden.

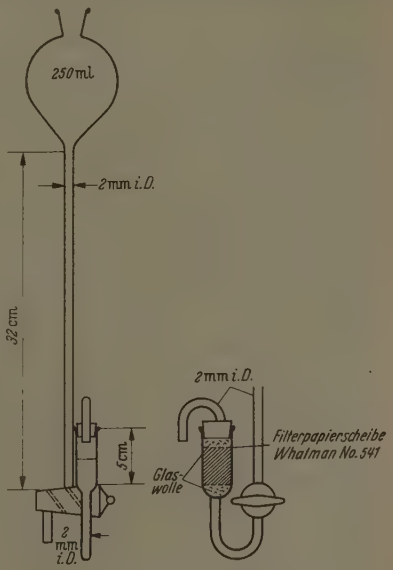



Abb. 1. Ionenaustauschsäule nach LOGIE

[1] Analyst 82, 563—581 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Lab., Widnes (England). —
[2] Diese Z. 15, 233 (1876). H. HARTKAMP

**Die photometrische Bestimmung größerer Mengen Kobalt in Kobaltnaphthenaten** kann nach K. Shinoda, T. Noguchi und S. Yamada[1] in 20 min durchgeführt werden. Man kocht die Probe mit Schwefelsäure (1 : 1), extrahiert die Lösung nach dem Abkühlen mit Tetrachlorkohlenstoff und mißt die Konzentration des Kobalts, welches im wäßrigen Anteil verbleibt, bei 517 m$\mu$. Das Beersche Gesetz gilt für Mengen von 10—250 mg $Co^{II}$.

[1] Jap. Analyst **6**, 435—438 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Nagoya Factory, Tōa Gōsei Chem. Ind. Co., Ltd. (Japan). G. Denk

**Zur Bestimmung von 2-[Di-(N-acetylsulfanyl)]-aminothiazol** im technischen Produkt haben Z. Bellen und Z. Mroczkowska[1] eine neue Methode ausgearbeitet, die wie folgt skizziert wird: Die Probe wird 2mal mit konz. Ammoniak und Äthylalkohol erhitzt und eingedampft. Dabei wird die Verbindung aufgespalten und es entsteht Acetylsulfathiazol, das in wäßrig-acetonischer Lösung (Aceton + Wasser im Verhältnis 4:1) mit eingestellter Natronlauge unter Verwendung von Antimon- und Kalomelelektrode als Indicator- bzw. Bezugselektrode potentiometrisch titriert wird. Die Säureverunreinigungen in der Probe werden durch direkte potentiometrische Titration bestimmt. Die Methode ist spezifisch für 2-[Di-(N-acetylsulfanyl)]-aminothiazol, ihre Genauigkeit ist mit $\pm 2\%$ angegeben.

[1] Chem. analit. (Warschau) **1**, Nr. 4, 320—330 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. General Chem., Warschau (Polen). K. Machner

**Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Austern.** Nach H. J. Cahnmann und M. Kuratsune[1] nehmen Austern (wie Muscheln[2]) aus mit Petroleum verunreinigten Wässern polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe auf. Verff. berichten über die Bestimmung von 1 mg/kg entschalter Austern mit Hilfe chromatographischer Trennmethoden und der Spektrophotometrie. — Zur Analyse wurden die nicht verseifbaren Anteile der Austern eingesetzt. Aus 5 kg entschalten Austern wurden durch aufeinander folgende Extraktionen mit Methanol und Cyclohexan und nachherige Verseifung mit 7 n methanolischer Kalilauge 11 g nicht verseifbares Material gewonnen. Als Adsorptionsmittel wurden Silicagel und aktiviertes Aluminiumoxyd verwendet. Als Eluens diente Cyclohexan das bis zu 2% Aceton enthielt. Mit Hilfe der UV-Spektren konnten in 5 kg entschalten Austern nachgewiesen werden: *5—25 µg Benzperylen, 10—30 µg Benzpyren*, weniger als *50 µg Benzanthracen, 40—60 µg Benzfluoranthen, 100—200 µg Chrysen, 0,5—0,8 mg Pyren* und *3—5 mg Fluoranthen*. Die Verff. weisen darauf hin, daß die von ihnen beschriebenen Methoden sich auch für die Bestimmung dieser polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe in anderen Proben eignen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1312—1317 (1957). Nat. Inst. o. Health, Bethseda, Md. (USA). — [2] Zechmeister, L., und B. K. Koe: Arch. Biochem. Biophysics **35**, 1; **41**, 396 (1952). Klaus Brodersen

## 3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

**Literatur.** O. Hrdý, A. Jindra, Z. Jung, A. Šlouf und J. Zýka: *Kvantitativní analysa léčiv.* (Quantitative Arzneimittelanalyse) 544 Seiten mit 91 Abbildungen. Verlag Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1957. Preis (gebunden) 39,70 Kčs oder 5,60 Dollars.

In dieser Monographie werden 244 Arzneimittel, die in dem Tschechoslowakischen Arzneibuch II. offizinell sind, vom analytischen Standpunkt aus beschrieben. In den einzelnen Artikeln werden Makro-, Semimikro- und Mikromethoden, alle in

Form von Arbeitsvorschriften, mitgeteilt. Die Methoden, die nur aus der Literatur bekannt sind, werden kurz mit den betreffenden Literaturangaben zitiert. Die offizinellen Methoden sind aus den bekannten Arzneibüchern kritisch ausgewählt. Sie werden durch elektrometrische oder komplexometrische Titrationen und Ionenaustauschmethoden für Salze der organischen Basen ergänzt. Zur Semimikro- und Mikrobestimmung werden geeignete colorimetrische bzw. spektralphotometrische und polarographische Analysenmethoden beschrieben. Alle diese Methoden sind praktisch überprüft worden. Die Weltliteratur wird kritisch bis Ende 1955 zitiert, aus dem Jahre 1956 sind einzelne Arbeiten von größerer Bedeutung angegeben.

Das Buch ist für praktisch arbeitende analytische Chemiker von großem Interesse; es bedeutet eine wertvolle Hilfe bei der Aufsuchung passender Untersuchungsmethoden. Es wäre zu wünschen, daß die Monographie auch in eine Weltsprache übersetzt würde, um einem breiteren Kreise von Fachleuten verständlich zu werden.

Z. Stejskal

**Die Anwendungen der Papierchromatographie in der Arzneimittelprüfung** werden von J. Büchi[1] eingehend behandelt. Im Anschluß an eine Darstellung der papierchromatographischen Methodik und der die Stofftrennung beherrschenden Gesetzmäßigkeiten (Verteilungskoeffizient, Löslichkeit, Säuren-Basengleichgewichte, Phasenverhältnis) geht der Verf. zunächst auf die Anwendungen der Papierchromatographie zur Identitäts- und Reinheitsprüfung ein, deren Durchführung am Beispiel der *Digitalis-Glykoside*, der *Penicilline*, *Streptomycine* und *Tetracycline*, ferner bei der Prüfung von zusammengesetzten Arzneimitteln (*Opiate, Sulfonamide*) und von Drogen und Auszügen (*Rhizoma Filicis, Radix Ipecacuanhae*) gezeigt wird. Bei der anschließenden Behandlung der Papierchromatographie als Verfahren zur Reinheitsprüfung geht der Verf. besonders auf die Trennung der *Solanaceen-Alkaloide* ein, für die drei Arbeitsverfahren angegeben werden: A. Whatman-Papier Nr. 1, mit Kolthoff-Puffer $p_H$ 6,6 belegt; mobile Phase: Isobutanol-Toluol (1:1), mit Wasser gesättigt (etwa 10%ig): eindeutig getrennt werden *Tropin* ($R_f$ = 0,03), *Homatropin* (0,08), *Atropin* (0,18), *Scopolamin* (0,51) und *Apoatropin* (0,65). — B. Whatman-Papier Nr. 1; mobile Phase: Puffer $p_H$ 7,6 (1/100 der von Kolthoff angegebenen Konzentration); das Papier wird mit Toluol-Isopropyläther (5:95) imprägniert: D- und L-Hyoscyamin werden gut getrennt ($R_f$-Werte: 0,80 bzw. 0,56). — Beim Verfahren C werden die Alkaloide als Salze der optisch aktiven Di-(p-toluyl)-L-weinsäure auf gepuffertem Papier ($p_H$ 5,8) mit wassergesättigtem Toluol-Isobutanol (1:1) chromatographiert. — Verf. schlägt als Prüfungsvorschriften für die Pharmakopöe die papierchromatographische Untersuchung von *Atropinum sulfuricum*, *Hyoscyaminum sulfuricum* und *Scopolaminum hydrobromicum* vor. — Abschließend gibt der Verf. einige Beispiele zur Anwendung der Papierchromatographie in der pharmazeutischen Forschung (*Alkaloidbestimmung, Konstitutionsermittlung von Petasin*).

[1] Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. i. d. DDR (Arch. Pharmaz. **290**, H. 10, 11) **27**, 153—172, 181—194 (1957). ETH Zürich (Schweiz).

H. Hartkamp

**Über die Anwendung quantitativer papierchromatographischer Methoden in Kombination mit physikalischen Untersuchungsverfahren zur Wertbestimmung und Reinheitskontrolle von Arzneistoffen** berichten H. J. Pazdera, W. H. McMullen, L. L. Ciaccio, S. R. Missan und T. C. Grenfell[1]. Verff. wenden neben der Papierchromatographie auch die UV- und IR-Spektrophotometrie, colorimetrische Verfahren, nichtwäßrige Titrationsmethoden und polarographische Messungen

an. Die Arbeit enthält ausführliche Angaben über die Reinheitskontrolle von *Hydrocortison*, *Reserpin*, *Hydroxyzinhydrochlorid*, *Hydroxydion-hemisuccinat* und *Carbetapentencitrat*.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1649—1654 (1957). Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N. J. (USA). K. Söllner

**Röntgen-Beugungsinterferenzen einiger organischer Verbindungen.** D. H. Lennox[1] gibt in einer Tabelle Kristallgitterkonstanten und die relativen Intensitäten der Beugungsinterferenzen für *Sulfamerazin*, *Sulfapyridin*, *Sulfathiazol-Natrium*, *Aldrin*, *γ-Chlordan*, *Dinatriumäthylenbisdithiocarbaminat*, *Äthylenthioharnstoff*, *Äthylenthiurammonosulfid*, *Tetramethylthiurammonosulfid und Tetramethylthiuramdisulfid* an.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1433—1435 (1957). Dptm. Nat. Health, Welfare, Ottawa, Ontario (Canada). F. Rosendahl

**Die Bestimmung von Cer in pharmazeutischen Präparaten** [Vomitin-Spofa (Ceroxalat) und Chemocer-Botica (Cernitrat neben Natriumkakodylat und Nikethamid)] haben E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka[1] durch Oxydation mit Persulfat-Silbernitrat und nachfolgende Titration mit volumetrischer Hydrochinonlösung (Ferroin als Indicator) durchgeführt. Dieses Verfahren bewährt sich besser, als die bisher benutzte gravimetrische Methode, da bei dieser auch andere vorhandene Lanthanide mitbestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Von gepulverten Tabletten wird eine Menge abgewogen, die etwa 100 mg Ceroxalat entspricht, mit 10 ml verdünnter Schwefelsäure, 5 ml 0,25%iger Silbernitratlösung (Katalysator), 8 g Ammoniumpersulfat und etwa 80 ml Wasser versetzt und 15 min gekocht. Nach dem Abkühlen setzt man Ferroin zu und titriert mit 0,1 n Hydrochinonlösung bis zur roten Färbung. 1 ml 0,1 n Hydrochinon entspricht 14,01 mg Ce. — In der Chemocer-Lösung muß man zuerst die organischen Stoffe und das Arsen beseitigen, was am besten durch Fällung des Cers in Form des Oxalats gelingt.

[1] Českoslov. Farmac. **6**, 438—440 (1957) [Tschechisch]. (Mit. russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag (ČSR). Z. Stejskal

**Zur komplexometrischen Bestimmung von Wismut in Arzneimitteln** lösen J. Delga und J. Storck[1] die Probe in Salpetersäure und titrieren zwischen $p_H$ 1,5 und 2,2 gegen Thioharnstoff als Indicator, der mit Wismut einen gelben Komplex bildet. — *Ausführung.* Die Probe mit 30—80 mg Bi löst man in 2 ml 10 n Salpetersäure, versetzt mit 40 ml Pufferlösung (7,505 g Glykokoll + 5,85 g NaCl + 20 g Thioharnstoff im Liter) und mit 5 ml 2,9 n Ammoniak und titriert mit einer 0,05 m Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat bis die gelbe Farbe verschwindet. — Enthält die Probe viel organische Substanz, oder ist sie stark gefärbt, so verascht man die Einwaage, die 30—60 mg Bi enthalten kann, vorsichtig, nimmt den Rückstand mit 4 ml konz. Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ein, löst in 2 ml 10 n Salpetersäure und verfährt weiter wie oben beschrieben.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 299—303 (1957). Val-de-Grâce et Centre de Transf. Réanimation de l'Armée (Frankreich). G. Denk

**Zur colorimetrischen Bestimmung von Citral in Citronenöl und Lemongrasöl** verwendet D. H. E. Tattje[1] 3,5-Dinitrobenzoesäure als Farbreagens. Citral reagiert in alkalischer Lösung mit 3,5-Dinitrobenzoesäure unter Bildung einer Farbverbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 537,5 m$\mu$. — *Arbeitsweise.* 4 ml der äthanolischen Probelösung mit einem Citralgehalt bis zu 0,4 mg/ml werden mit 5 ml einer

4%igen Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäure in Äthanol und 1 ml frisch bereiteter 3,5 n Natronlauge versetzt. Etwa 6 min nach Zugabe der Natronlauge mißt man die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 537,5 mμ (Spaltbreite 4,0 mμ) unter Verwendung von 5 mm-Küvetten. Vergleichslösung ist ein Gemisch aus 4 ml Äthylalkohol, 5 ml Reagenslösung und 1 ml 3,5 n Natronlauge, das für jede Bestimmung neu angesetzt wird. Die Reaktion soll bei 20° C durchgeführt werden. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—1,6 mg Citral folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Zum Aufstellen der Eichkurve wird Citral verwendet, das aus Lemongrasöl isoliert worden ist. Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vergleichsanalysen, die nach der von E. Guenther[2] angegebenen Methode durchgeführt worden sind.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 729—733 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Groningen (Niederlande). — [2] The essential oils I, 286 (1948).

K. Machner

**Für den mikrochemischen Nachweis von 50 therapeutisch verwendeten Antihistaminicis** stellte E. G. C. Clarke[1] Tabellen mit Kristallformen ihrer schwerlöslichen Verbindungen und Farbreaktionen dieser Substanzen zusammen. Die am hängenden Mikrotropfen nach der Technik von E. G. C. Clarke und M. Williams[2] erzeugten Fällungen werden mit 1%igen Lösungen bekannter Fällungsreagentien, wie Bleijodid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Kaliumtrijodid u. a. durchgeführt und mikroskopiert. Ebenso dienen als Farbreagentien bekannte Stoffe wie Marquis-Reagens, Ammoniumvanadat u. a. Verf. zitiert die Literaturstellen, die die Zusammensetzung der verwendeten Reagentien anführen. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 0,1 und 1 μg der zu identifizierenden Substanzen.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 752—758 (1957). Royal Veterinary Coll., London (England). — [2] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 255 (1955); vgl. diese Z. **151**, 68 (1956).

K. Söllner

**Die Abtrennung von Adrenalin (I), Noradrenalin (II) und Hydroxytyramin (III)** führen N. Kirshner und McC. Goodall[1] mittels *Ionenaustauschchromatographie* durch. — *Arbeitsweise.* Man suspendiert nach der Technik von C. H. W. Hirs, S. Moore und W. H. Stein[2] vorbereitetes Amberlite IRC-50 (XE-64) in seinem 3fachen Volumen 0,2 m Essigsäure, fügt konz. Ammoniak zu, bis der $p_H$-Wert 6,1 erreicht ist, filtriert ab und suspendiert das Harz nochmals in 3 Volumen 0,2 m Ammoniumacetatlösung (AAL) von $p_H$ 6,1, wobei dieser $p_H$-Wert erforderlichenfalls durch Zusatz von konz. Ammoniak eingestellt werden muß. Nachdem die Suspension 1 Std lang diesen $p_H$-Wert gehalten hat, filtriert man, wäscht den Austauscher mit frischer AAL und trocknet ihn an der Luft. Dann schlämmt man ihn mit dem 3fachen Volumen AAL an, füllt ihn 30 cm hoch in eine mit Glasfritte versehene Glasröhre von 40×0,9 cm Größe, wäscht mit 100 ml dieser Lösung nach und stellt die Tropfvorrichtung auf einen Durchlauf von 1—2 ml/min ein. Nun bringt man die in 0,5—1 ml Puffer vom $p_H$-Wert 6,1 gelösten Substanzen auf die Spitze der Kolonne, gibt 1,0 ml AAL nach und läßt dann 2—3 ml 0,4 m AAL vom $p_H$-Wert 5,0 nachfließen. Mit der gleichen Waschflüssigkeit eluiert man, nachdem der Durchlauf der Kolonne auf 3,5—4 ml/Std eingestellt worden ist und sammelt Fraktionen zu 1,5 ml. Die quantitative Bestimmung der Komponenten erfolgt colorimetrisch nach dem Verfahren von U. S. von Euler und U. Hamberg[3] durch Messung der Lichtabsorption der einzelnen Fraktionen bei 279 mμ. Man gewinnt 85—95% I in den Fraktionen 10—13, 95—97% II in den Fraktionen 42—48 und 83—95% III in den Fraktionen 50—57 (Diagramm im Original).

Zur Isolierung der genannten Stoffe aus Nebennieren homogenisiert man diese in 10%iger Trichloressigsäure(TCS)-lösung, filtriert und befreit das Filtrat von TCS durch Extraktion mit Äther. Nach vorsichtigem Einengen des Extraktes im Vakuum verfährt man weiter wie beschrieben.

[1] J. biol. Chemistry **226**, 207—212 (1957). — [2] J. biol. Chemistry **200**, 493 (1953); vgl. diese Z. **146**, 150 (1955). — [3] Science (Lancaster Pa.) **110**, 561 (1949).
K. Söllner

**Ein chromatographisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Acetylsalicylsäure (ASS), Acetphenetidin (AP) und Coffein** arbeitete J. Levine[1] aus. — *Arbeitsweise.* Man wägt die etwa 50 mg ASS enthaltende Menge feingepulverter Analysensubstanz in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 30 ml USP-Chloroform (Chlf) zu, schüttelt gründlich um, versetzt mit 0,1 ml Eisessig und füllt mit Chlf bis zur Marke auf. Dann verknetet man in einem Mörser 2,0 g Celite 545 mit 2,0 ml 4 n Schwefelsäure und überführt die Anreibung in eine Chromatographierröhre von 6—8 mm Durchmesser und etwa 5 cm Länge. Auf diese schichtet man eine Verreibung von 2,0 g Celite 545 mit 2,0 ml 1 n Natriumhydrogencarbonatlösung. Durch diese Kolonne läßt man nun 15—20 ml mit Wasser gewaschenen Äther passieren. Sodann mischt man 5 ml des Chlf-Extraktes des Untersuchungsmateriales mit 20 ml Äther, läßt die Verdünnung über die Kolonne laufen und wäscht 5mal mit je 5 ml Äther nach. Diese Fraktionen, die das AP enthalten, werden zur Trockne eingedampft, mit 5 ml Chlf aufgenommen und mit Isooctan auf 50 ml aufgefüllt. Eluiert man daraufhin die Säule mit 48 ml Chlf, so wird das gesamte Coffein gewonnen. Zuletzt bringt man eine Lösung von 0,5 ml Eisessig in 5 ml Chlf auf die Spitze der Kolonne und spült mit 90—92 ml 1%iger Essigsäure-Chloroformlösung nach, wodurch die ASS und gegebenenfalls durch Verseifung entstandene Salicylsäure erhalten werden. Zur quantitativen Bestimmung der Arzneistoffe ermittelt man deren UV-Absorption, und zwar für AP bei 285 m$\mu$, für Coffein bei 276 m$\mu$, für ASS bzw. Salicylsäure bei 280 m$\mu$ und 310 m$\mu$. (Einzelheiten im Original.)

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 687—689 (1957). Dep. Health, Education, Welfare, Washington, D. C. (USA). K. Söllner

**Die gravimetrischen Santonin-Bestimmungsmethoden** von M. M. Janot und M. Mouton[1], N. A. Qazilbash[2], E. W. Kassner, C. A. Johnson und N. A. Terry[3] und des *DAB 6*[4] werden von M. R. Tulus und A. Ulubelen[5] einer papierchromatographischen, adsorptionschromatographischen, colorimetrischen und polarimetrischen Kontrolle unterzogen. Für die papierchromatographische Aufarbeitung der im Verlaufe der Analyse anfallenden Roh-Santonine bringt man von deren 2%igen Lösungen in Chloroform in Anteilen von 2 $\mu$l soviel auf Whatman-Papier Nr. 1, daß die Startflecken je 50—500 $\mu$g der zu prüfenden Substanz enthalten. Man entwickelt nun in einer mit Ammoniak gesättigten Atmosphäre absteigend mit einer Mischung aus 2 Vol.-Tl. Methanol und 1 Vol.-Tl. des mit konz. Ammoniak gesättigten Systems Petroläther-Benzol-Chloroform (5:4:1). Die Sichtbarmachung des Santonins geschieht durch Besprühen mit 30%iger methanolischer Natriummethylatlösung, die intensiv rote Flecke erzeugt. Der aus einem Bezugschromatogramm ausgeschnittene Santoninflecken wird nach einem von Verff. früher[6] bekanntgegebenen Verfahren eluiert und mit dem gleichen Reagens colorimetrisch bestimmt. — Die Arbeit enthält weiterhin Angaben über die Untersuchung des extrahierten Drogenmaterials und der im Verlaufe der Analysen anfallenden Harzrückstände. — Verff. haben festgestellt, daß die Verfahren von Janot bzw. Kassner um + 22 bzw. —2,5% abweichende Werte ergeben, während

die anderen Methoden unter Berücksichtigung der Korrekturen richtige Resultate liefern (Tabellen im Original).

[1] Bull. Sci. pharmacol. **43**, 708 (1936); vgl. diese Z. **116**, 304 (1939). — [2] J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 105 (1951); **8**, 27 (1956); vgl. diese Z. **134**, 456 (1951/52); **153**, 232 (1956). — [3] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 245 (1953). — [4] Eder, R. u. W. Schneiter: Schweiz. Apotheker-Ztg. **63**, 453 (1925); vgl. diese Z. **67**, 474 (1925/26). — [5] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 527—532 (1957). Univ. Istanbul (Türkei). — [6] Arch. Pharmac. Ber. dtsch. pharmac. Ges. **289**, 288 (1956); vgl. diese Z. **156**, 224 (1957). K. Söllner

**Über die papierchromatographische Bestimmung von Aloin (A)** berichtet L. Kraus[1]. — *Verfahren.* Man trägt auf Whatman-Papier Nr. 1 0,02 ml der Lösung der Analysensubstanz in Alkohol auf, so daß der Startflecken zwischen 5 und 20 $\mu$g A enthält und entwickelt mit der organischen Phase des Systems Butanol-Wasser-Eisessig (40:50:10). Nach dem Bedampfen des Chromatogrammes mit Ammoniak zeigt sich A im UV-Licht als klar gelb fluorescierender Flecken mit dem $R_f$-Wert 0,65. Die Größe der Flecken ist proportional der A-Menge; sie kann planimetrisch oder mittels durchsichtigen Millimeterpapiers ermittelt werden. Nach gleichem Verfahren stellt man eine Eichkurve unter Verwendung bekannter, in Aceton gelöster A-Mengen zwischen 3 und 20 $\mu$g her. Trägt man die Logarithmen der A-Mengen und die Größe der Flecken in Quadratzentimeter in ein Koordinatensystem ein, so entsteht eine Gerade (siehe Original). Das Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung des A-Gehaltes von Aloe verwenden, wobei außerdem noch ein violett leuchtender Flecken bei $R_f$ 0,49 (p-Cumarsäure) und ein weiterer bei $R_f$ 0,80 (Harzprodukte) sichtbar werden (Tabellen mit Fehlergrenzen im Original).

[1] Pharmazie **12**, 693—695 (1957). Staatsanst. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR). K. Söllner

**Digitalisglykoside.** *Über Unterschiede im Glykosidgehalt von Digitalisblättern,* die zu verschiedenen Tageszeiten geerntet worden sind, hat D. H. E. Tattje[1] eingehende Untersuchungen angestellt. Aus zwei Gruppen von etwa 25 Pflanzen (Digitalis purpurae) wurden alle 3 Std über einen Zeitraum von 24 Std einzelne Blätter entnommen (von jeder Pflanze jeweils ein Blatt) und zur Prüfung vorbereitet. Folgende Untersuchungen sind durchgeführt worden: Bestimmung des Frischgewichts, des absoluten Trockengewichts (1—2 g der Probe werden bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet), Asche- und Rohsandbestimmung[2], Rohfaserbestimmung[2] und die Bestimmung der Glykoside von Gitoxigenin und Digitoxigenin[3]. Der Glykosidgehalt wird auf den Rohfasergehalt bezogen, da alle anderen Größen im Laufe des Tages zu starke Schwankungen zeigen. Bezieht man auf das Frischgewicht, so scheint der Glykosidgehalt tagsüber anzusteigen. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen kann ein merklicher Unterschied im Gitoxigeningehalt nur bei den um 4.00 Uhr morgens (erste Probenahme) und 1.00 Uhr nachts (letzte Probenahme) geernteten Blättern festgestellt werden. Der Digitoxigeningehalt ändert sich im Laufe des Tages praktisch nicht. Damit werden die Angaben von L. Fuchs, E. Soos und I. Kabert[4] wie auch von F. Neuwald[5] bestätigt.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 734—740 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Groningen (Niederlande). — [2] Tattje, D. H. E.: Pharmac. Weekbl. **91**, 541 (1956); vgl. diese Z. **154**, 225 (1957). — [3] Tattje, D. H. E.: Pharmac. Weekbl. **92**, 877 (1957); vgl. das folg. Ref. — [4] Experientia **7**, 338 (1951). — [5] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **283**, 93 (1950); vgl. diese Z. **140**, 319 (1953). K. Machner

D. H. E. Tattje[1] hat *verschiedene Untersuchungsmethoden zur Glykosidbestimmung in den Blättern von Digitalis purpurae* kritisch überprüft und empfiehlt folgende *Arbeitsvorschrift*: 0,500 g der pulverisierten Probe werden in einem Schälchen mit Wasser angerührt, danach in einen gewogenen Erlenmeyer-Kolben gespült und mit Wasser auf 50,5 g verdünnt. Man schüttelt kräftig 1 Std (Schüttelmaschine), gibt dann 5 g 15%ige Bleiacetatlösung zu, filtriert, versetzt einen aliquoten Teil (33 g) des Filtrats mit 4.5 g 5%iger Dinatriumhydrogenphosphatlösung ($Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$), filtriert erneut und erhitzt 20 g vom nun erhaltenen Filtrat (entsprechend 0,160 g Einwaage) nach Zugabe von 2 ml 4 n Salzsäure 30 min unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, spült in einen Scheidetrichter, wäscht Kolben und Kühler 2mal mit je 5 ml Wasser und extrahiert die erhaltene Lösung 3mal jeweils 1 min mit je 22,5 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann filtriert. Man wäscht den Rückstand und das Filter 3mal mit je 5 ml trockenem Chloroform, verteilt die erhaltene Chloroformlösung auf 2 gewogene Kölbchen und verdampft zur Trockne. Die Eindampfrückstände werden *A* zur Bestimmung der Gesamtaglykone (Digitoxigenin und Gitoxigenin) und *B* zur Gitoxigeninbestimmung verwendet. — *A*. Man löst den Rückstand in 4 ml 96%igem aldehydfreiem Äthanol, versetzt mit 5 ml einer 0,075%igen Lösung von 2,4-Dinitrodiphenylsulfon in Äthanol, mischt gut, gibt dann noch 1 ml frisch bereitete 0,15 n NaOH-Lösung zu und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung etwa 3 min nach Zugabe der Lauge in einer 5 mm-Küvette bei 600 m$\mu$ (Spaltbreite 4 m$\mu$). Die Extinktionskoeffizienten (1%, 1 cm) sind für Digitoxigenin mit 778 und für Gitoxigenin mit 464 angegeben. — *B*. Man löst den Eindampfrückstand in 10 ml Gitoxigeninreagens[2] (0,05%ige Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in einem Gemisch aus 37,5% Schwefelsäure und 62,5% Phosphorsäure), erwärmt 9 min auf 65° C (Wasserbad), kühlt ab und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung in einer 5 mm-Küvette bei 570 m$\mu$ (Spaltbreite 4 m$\mu$). Es wird rechnerisch ausgewertet.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 877—885 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Tattje, D. H. E.: J. Pharm. Pharmacol. **6**, 474 (1954); vgl. diese Z. **145**, 370 (1955).

K. Machner

**Zur spektrophotometrischen Bestimmung der Antibiotica Novobiocin (NB) und Dehydronovobiocin (DNB)** schlagen P. Sensi, G. G. Gallo und L. Chiesa[1] ein Verfahren vor, das auf der Messung der Lichtabsorption der durch Säurehydrolyse entstandenen Spaltprodukte dieser Substanzen beruht. — *Arbeitsweise*. Man löst 0,05 g (genau gewogen) NB und/oder DNB (= g) in 50 ml Äthanol, verdünnt 1 ml dieser Lösung mit 0,1 n Natronlauge auf 100 ml und ermittelt die Lichtabsorption dieser Verdünnung bei 307 m$\mu$ (= $A_{307}$) gegen 0,1 n Natronlauge als Blindwert. Da die spezifische Absorption von NB und DNB = 600 beträgt, läßt sich der Prozentgehalt beider Stoffe nach folgender Formel berechnen: NB + DNB = $A_{307} \cdot 100 \cdot 100/600 \cdot 2 \cdot$ g. Dann versetzt man 25 ml der ursprünglichen äthanolischen Lösung der Antibiotica in einem 100 ml-Kolben mit 10 ml 6 n Salzsäure, erhitzt den Ansatz auf dem Wasserbade 2 Std lang unter Rückfluß zum Sieden, fügt 50 ml Äthanol zu und ergänzt nach dem Abkühlen mit Alkohol auf 100 ml. 1 ml dieser Verdünnung verdünnt man weiter mit 0,1 n Natronlauge auf 25 ml und bestimmt nunmehr die Absorption bei 250 m$\mu$ und 330 m$\mu$ gegen 0,1 n Natronlauge. Die Berechnung der Prozentanteile NB und DNB aus diesen Werten ist im Original ausgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1611—1613 (1957). Lepetit S.p.A., Milano (Italien).

K. Söllner

**Für den Nachweis und die Bestimmung von N,N'-Dibenziläthylendiamin (Benzatin) in Penicillin-Benzatin** schlägt R. Simões[1] folgende Methoden vor. — *Nach-*

*weis A.* 0,015 g der Substanz werden mit 2 ml 0,2 n Natronlauge behandelt und mit 5 ml Äther extrahiert. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand mit 3 Tropfen 10%iger Salzsäure versetzt und bei 5° C gehalten. Man fügt 3 Tropfen 10%ige Natriumnitritlösung zu, läßt 5 min stehen, gibt 3 ml Wasser zu und extrahiert mit 5 ml Äther. Nach dem Abdampfen des Äthers behandelt man mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Es tritt eine grüne Färbung auf. Nach Zugabe von 0,2 ml Wasser erscheint eine rosa Farbe und mit 1 ml 2 n NaOH wird die Lösung blau. — *B. Reaktion nach* G. Lob[2]. 0,001 g Penicillin-Benzatin wird mit 2 ml 0,01 n Natronlauge und 3 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wird abgedampft und der Rückstand mit 1 Tropfen Benzaldehyd und 1 Tropfen Jodtinktur versetzt. Die Kristalle werden mikroskopisch bestimmt. — Beide Reaktionen können zur Unterscheidnng von Penicillin-Procain dienen. — Zur *quantitativen Bestimmung* behandelt man 0,3 g Substanz mit 10 ml 1 n Natronlauge und 50 ml Wasser und extrahiert mit 50 ml Äther. Die Ätherphase wird abgedampft und der Rückstand in 80 ml eines Gemisches aus Wasser und Alkohol (3:1) aufgenommen. Man setzt 8 Tropfen Methylorange-Indicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Salzsäure. — In ähnlicher Weise kann auch die freie Base titriert werden.

[1] An. Fac. Farmác. e. Odontol., Univ. S. Paulo ecc. **13**, 85—89 (1956) [Portugiesisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas **55**, 859 (1936).

Irmgard Pfitzer

**Um das 1-Methyl-2-mercaptoimidazol (Metothyrin) zu bestimmen,** haben J. Blažek, J. Kráčmar und Z. Stejskal[1] drei Methoden geprüft, und zwar die Titration im Medium von Natriumhydrogencarbonat mit visueller und potentiometrischer Endpunktsbestimmung sowie die potentiometrische Titration im Medium von Natriumhydroxyd. Die letztgenannte Methode hat sich am besten bewährt. Es wird mit einer Platin-Indicatorelektrode und einer gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode gearbeitet. — *Ausführung.* Etwa 10 mg Methylmercaptoimidazol werden genau abgewogen und in 15 ml Wasser gelöst. Nach dem Zusatz von 10 ml etwa 5 n NaOH-Lösung titriert man mit 0,1 n Jodlösung unter Anwendung der angegebenen Elektroden. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 2,854 mg Methylmercaptoimidazol. Die Genauigkeit beträgt etwa —0,5%. Bei höheren Einwaagen sinkt die Genauigkeit.

[1] Československ. Farmac. **6**, 441—442 (1957) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

**Eine UV-spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Theophyllin (I), Pentobarbital (II) und Papaverin (III) nebeneinander in Tabletten** entwickeln P. F. Helgren, F. E. Chadde und D. J. Campbell[1]. — *Arbeitsweise. Bestimmung von II.* Man wägt und pulvert 20, die 3 Substanzen enthaltende Tabletten, überführt die einer Tablette entsprechende Menge des Pulvers in einen mit 100 ml 1%iger Salzsäure beschickten Scheidetrichter von 250 ml Inhalt, schüttelt 2 min lang kräftig und extrahiert anschließend 5mal mit je 20 ml Äther. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man 3mal mit je 10 ml schwach säurehaltigem Wasser, das man zu der Originallösung zurückgibt. Nach Verdampfen des Äthers im Stickstoffstrom ohne Erwärmen, löst man den Rückstand in 1,5%igem Ammoniak, füllt mit diesem auf 200 ml auf und entnimmt dieser Lösung, erforderlichenfalls nach deren Filtration durch Glaswolle 10 ml. Diese verdünnt man mit 1,5%igem Ammoniak auf 50 ml und ermittelt die Lichtabsorption in einer 1 cm-Quarzküvette bei 240 mμ gegen verdünntes Ammoniak. — *Bestimmung von I und III.* Nun entfernt man aus der 1%igen salzsauren Lösung den gelösten Äther durch Erwärmen und Durchblasen von Stickstoff, füllt mit Wasser auf 200 ml auf,

verdünnt 2 ml dieser Lösung mit Pufferlösung von $p_H$ 6,2 (siehe unten) auf 100 ml und bestimmt hiervon die UV-Absorption bei 243,5 m$\mu$ und 272 m$\mu$ gegen die Pufferlösung (Berechnung der Analysenwerte im Original). — *Pufferlösung* $p_H$ 6,2. Man mischt 80 ml 0,133 m $KH_2PO_4$-Lösung mit 20 ml 0,133 m $Na_2HPO_4$-Lösung.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 644—646 (1957). Abbott Labs., North Chicago, Ill. (USA). K. Söllner

**Zur direkten quantitativen Bestimmung von Nicotinamid (NA) in Gegenwart von Nicotinsäure (NS)** empfiehlt B. P. Lisboa[1] eine colorimetrische Methode, deren Meßgenauigkeit unabhängig von der NS-Konzentration ist. Die Bestimmung wird auf Grund der Bromcyanreaktion unter Verwendung von Barbitursäure als Kupplungskomponente durchgeführt. — *Arbeitsweise.* 3 ml des NA/NS-Gemisches (gelöst in 0,067 m Phosphatpuffer $p_H$ 7,2) versetzt man mit 1 ml 1%iger Barbitursäurelösung und 1 ml 10%iger Bromcyanlösung, läßt das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur (20—22° C) stehen und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 513 m$\mu$. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Die Empfindlichkeit der Methode ist mit 3—5 $\mu$g NA/ml angegeben, ihr Fehler ist kleiner als 1,5%.

[1] Naturwissenschaften **44**, 617—618 (1957). Tuberkulose-Forschungsinst., Borstel. K. Machner

**Alkaloide.** *Zur photometrischen Bestimmung von Alkaloiden mit Methylenoxydgruppe* (*Narcein, Narcotin, Cotarnin* und *Eupaverin*) empfiehlt M. Langejan[1] die von Ph. W. West und B. Sen[2] angegebene Farbreaktion mit Chromotropsäure. Die genannten Alkaloide spalten beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Formaldehyd ab, der mit Chromotropsäure unter Bildung einer violetten Farbverbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 550 m$\mu$ reagiert. — *Arbeitsweise.* Bis zu 1,0 ml der wäßrigen Probelösungen (Narceinhydrochlorid und Eupaverin werden in 96%igem Äthanol gelöst und anschließend mit Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt) werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 1 ml Reagenslösung (1 g Chromotropsäure in 100 ml konz. Schwefelsäure) und 8 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch genau 10 min bei 75° C (Wasserbad), kühlt ab, verdünnt mit Wasser auf 20 ml, kühlt erneut, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 550 m$\mu$ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet. Bis zu 445 $\mu$g Narceinhydrochlorid, 400 $\mu$g Narcotinhydrochlorid, 250 $\mu$g Cotarninchlorid, 125 $\mu$g Natriumformaldehydsulfoxylat bzw. 200 $\mu$g Eupaverin in 25 ml Endlösung folgen die Kurven dem Beerschen Gesetz. Alkaloide mit Methylenoxydgruppen (Eupaverin besitzt 2 Methylenoxydgruppen und hydrolysiert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure nur unvollständig; es werden nicht mehr als 80% der theoretischen Formaldehydmenge abgespalten.) lassen sich auch in Gemischen mit anderen Alkaloiden (z. B. Narcotin neben Papaverin bzw. Codein oder Narcein neben Morphin) nach dem beschriebenen Verfahren bestimmen. Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 693—698 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijskuniv. Utrecht (Holland). — [2] Diese Z. **153**, 177 (1956).

*Über die papierchromatographische Reinheitsprüfung von Opiumalkaloiden* berichten H. Häussermann und H.-J. Schecker[1]. Verff. haben aus Opium *Morphin* durch Extraktion mit heißem Wasser isoliert und durch verschiedene Reinigungsoperationen und oft wiederholtes Umkristallisieren schließlich in fast

farblosen Kristallen erhalten (genaue Arbeitsvorschrift im Original). Zur papierchromatographischen Untersuchung der Zwischenprodukte wie auch des Endproduktes dient die folgende *Arbeitsweise.* Geeignete Verdünnungen der Probelösungen mit einem Morphingehalt von etwa 250 $\mu$g werden auf mit 0,5 m Kaliumchloridlösung getränktes Filtrierpapier (Schl. & Sch. 2043b Mgl) aufgetragen (der Extrakt wird als wäßrige Lösung, die einzelnen Morphinkristallisate werden als methanolische Lösungen, alle Nebenalkaloide als Basen gelöst in Chloroform angewendet) und mit Butanol-Salzsäure-Wasser (100:2:20) als beweglicher Phase in üblicher Weise auf- oder absteigend entwickelt. Als Nachweisreagens dient Natriumwismutjodid nach DRAGENDORFF, modifiziert nach H. THIES und F. W. REUTHER[2]. Nachstehend sind die $R_f$-Werte der einzelnen Verbindungen angegeben: *Morphin* 0,49 $\pm$ 0,06; *Codein* 0,61 $\pm$ 0,06; *Narcein* 0,66 $\pm$ 0,05; *Thebain* 0,87 $\pm$ 0,03; *Äthylmorphin* 0,88 $\pm$ 0,04; *Narcotin* 0,96 $\pm$ 0,02 und *Papaverin* 0,97 $\pm$ 0.02. Da Narcotin und Papaverin die gleichen $R_f$-Werte haben, wird zu ihrer Trennung ein früher beschriebenes Verfahren[3] herangezogen, bei dem man auf unbehandeltem Filterpapier unter Verwendung von salzsaurer Ammoniumsulfatlösung als beweglicher Phase chromatographiert. Dabei werden folgende $R_f$-Werte erhalten: *Morphin* 0,68; *Codein* 0,69; *Narcein* 0,4; *Thebain* 0,47; *Äthylmorphin* 0,66; *Narcotin* 0,43—0,47 und *Papaverin* 0,26—0,31. — Im wäßrigen Opiumextrakt konnten außer etwas über 20% Morphin die Nebenalkaloide Codein, Narcein, Thebain, Narcotin und Papaverin nachgewiesen werden. Die Ammoniakfällung enthielt kein Narcein mehr und Codein und Thebain waren nur noch als schwache Verunreinigungen nachweisbar. Nach der ersten Umkristallisation konnten dann auch Narcotin und Papaverin nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Das isolierte Endprodukt kann als reines Morphin angesehen werden.

[1] Arch. Pharmaz., Ber. pharmaz. Ges. **290**, 509—516 (1957). Rats-Apotheke, Einbeck. — [2] Naturwissenschaften **41**, 230 (1954); vgl. diese Z. **144**, 318 (1955). — [3] HÄUSSERMANN, H.: Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 303 (1956); vgl. diese Z. **155**, 316 (1957). K. MACHNER

*Ein gravimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Morphin in Opium und galenischen Präparaten durch Fällung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol* beschreiben D. C. GARRATT, C. A. JOHNSON und C. J. LLOYD[1]. — *Ausführung.* Man wägt 1 g feingepulvertes Opium genau in eine Porzellanschale, verreibt es mit 4 ml einer Mischung von 3 Tl. 95%igem Alkohol und 1 Tl. verdünntem Ammoniak, vermischt die homogene Paste nach und nach mit so viel Aluminiumoxyd nach BROCKMANN, daß ein trockenes Pulver entsteht und bringt dieses quantitativ in eine mit einem Baumwollbausch versehene Chromatographierröhre von 1,5 cm Durchmesser und 40 cm Länge. Nun eluiert man bei 1,5 ml/min Durchlauf mit 100 ml einer Mischung von 3 Tl. Chloroform und 1 Tl. Isopropanol in einen 250 ml-Schütteltrichter und schüttelt den Auszug mit 20 ml, dann 2mal mit je 15 ml 0,1 n Natronlauge aus. Die Alkaliauszüge filtriert man nacheinander durch einen Baumwollbausch, neutralisiert sie gegen Lackmus mit 1 n Salzsäure und engt die Lösung auf dem Wasserbad auf 30 ml ein. — Liegt indisches Opium vor, so muß der Extraktion des Eluates mit 0,1 n Natronlauge eine 4malige Ausschüttelung mit je 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung vorausgehen, die ihrerseits wieder 2mal mit je 10 ml Chloroform-Isopropanol gewaschen werden, welche man zur ursprünglichen Lösung zurück gibt. — Das abgekühlte Konzentrat versetzt man mit 30 ml einer 0,8%igen Lösung von Fluor-dinitrobenzol in Aceton und daraufhin mit 5 ml verdünntem Ammoniak, rührt gut durch und läßt 4 Std bei 15—20° C stehen. Dann saugt man die entstandene Kristallisation durch ein Glassinterfilter Nr. 3 ab, wäscht sie 4mal mit je 2 ml Aceton und trocknet den

Rückstand bei 80° C bis zur Gewichtskonstanz. 1 g dieser Kristallisation entspricht 0,6319 g wasserfreiem Morphin. — Zur Analyse von Opiumtinktur dampft man von dieser 10 ml auf dem Wasserbad zur Trockne ein und verfährt weiter wie beschrieben. Das Original enthält Anweisungen für die Analyse weiterer galenischer Opium- und Morphinpräparate.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 914—928 (1957). Boots Pure Drug Co., Ltd. (England). K. Söllner

*Die Bedingungen zur elektrochromatographischen Verteilung von Alkaloiden* faßt V. Jokl[1] in einer theoretisch-praktischen Studie zusammen. Er deutet die Beziehungen zwischen der ionophoretischen Nettobeweglichkeit von schwachen Säuren und Basen und dem $p_H$-Wert des Grundelektrolyten auf Grund der Brönstedschen Theorie. Danach zeigt die Säure im Vergleich mit der betreffenden Base eine höhere positive Beweglichkeit. Die resultierende Nettobeweglichkeit ist vom $p_H$-Wert und von der Säurekonstante des betreffenden Systems abhängig. Die Beweglichkeiten werden relativ zum Antipyrin (Indicator der Elektroendosmose) und zum Tetraäthylammonium (seine Beweglichkeit ist $p_H$-unabhängig) festgestellt. Kleine Abweichungen von der Theorie werden durch Ionenstärke der Pufferlösung erklärt. Man kann auch den $p_H$-Wert für zwei Stoffe von derselben Beweglichkeit berechnen. Stehen die Säurekonstanten von beiden Systemen im niedrigeren Verhältnis als 3:2, kann man die zwei Stoffe nicht deutlich unterscheiden. Die Anwendbarkeit der angedeuteten Beziehungen wird an den Beispielen der Verteilung von *Cocain* + *Codein* und *Pilocarpin* + *Cocain* nachgewiesen.

[1] Československ. Farmac. **6**, 432—436 (1957) [Tschechisch]. (Mit engl., russ. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Fak., Brno (Brünn) (ČSR). Z. Stejskal

*Die papierchromatographische Auftrennung der Ipecacuanha-Alkaloide und die Reinheitsprüfung von Emetin* wird nach J. Büchi und H. Schumacher[1] folgendermaßen durchgeführt. *Auftrennung.* Diese erfolgt nach einem von Verff. früher[2] beschriebenen Verfahren A 1 auf Whatman-Papier Nr. 1, das auf den $p_H$-Wert 6,6 gepuffert ist. Zur Sichtbarmachung der Alkaloide besprüht man die Chromatogramme mit Dragendorff-Reagens, wobei *Emetin* und *Cephaelin* als orangefarbene Flecken erscheinen, oder man behandelt mit Zaffaroni-Reagens, welches blauviolette, später in braun übergehende Färbungen liefert. Zur *Reinheitsprüfung von Emetinhydrochlorid* trägt man 0,02 ml der wäßrig-alkoholischen Lösung von 500 $\mu$g des Alkaloides auf die Startlinie des auf $p_H$ 6,6 gepufferten Papieres auf und chromatographiert nach dem angeführten Verfahren. Nach dem Besprühen mit Dragendorff-Reagens darf nur ein Farbfleck mit dem $R_f$-Wert etwa 0,22 erscheinen. Im UV-Licht darf das noch feuchte Chromatogramm weder bei $R_f$ 0,22 noch bei einem höheren $R_f$-Wert blaue Fluorescenz zeigen.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 442—448 (1957). ETH Zürich. — [2] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 80 (1957); vgl. diese Z. **159**, 378 (1958). K. Söllner

*Mikronachweis von Strychnin.* P. Luis und A. Corazza[1] beschreiben eine Mikroausführung der Farbreaktion nach Denigès, die noch 0,02 $\mu$g Strychnin bei der Grenzkonzentration 1:500000 an der Rosafärbung zu erkennen gestattet. — *Ausführung.* Man zieht ein Rohr aus farblosem Glas zur Form einer Vollpipette mit dem Mittelteil von 3—5 mm Weite und 1,5—2 cm Länge und dem unteren capillarem Rohr von 1—2 mm Durchmesser und 10 cm Länge aus. Das obere ebenfalls capillare Rohr wird am Mittelteil abgeschnitten, so daß hier eine größere

Öffnung entsteht. Durch diese führt man einige Zinkstückchen ein; in die Capillare läßt man je 8—10 $\mu$l der Strychninlösung und einer 10%igen $HgCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure aufsteigen. Man schmelzt nun beiderseits zu, bringt die Flüssigkeit aus der Capillare in die Erweiterung und erhitzt 15 min in einem siedenden Wasserbad. Dann treibt man die Flüssigkeit durch Zentrifugieren in das zugeschmolzene Ende der Capillare, schneidet die Kugel mit dem Zink ab und führt in das offene Ende der Capillare 1—3 $\mu$l einer 0,05%igen Natriumnitritlösung mit einer sehr feinen Capillarpipette ein. Durch Zentrifugieren werden die Flüssigkeiten gemischt, worauf in Anwesenheit von Strychnin Rosafärbung entsteht. Man kann die Endreaktion auch ausführen, indem man in einem Porzellanschälchen ein Tröpfchen der Nitritlösung zur Trockne verdampft und dazu die reduzierte Lösung aus der Capillare gibt. Bei größeren Strychninmengen färbt sich der ganze Tropfen rosa, bei kleinen Mengen tritt die Färbung nur am Rand auf. — Das Verfahren kann zum *Strychninnachweis in Pflanzenmaterial, in pharmazeutischen Präparaten sowie bei toxikologischen Untersuchungen in biologischem Material* dienen, wofür im Original Arbeitsvorschriften gegeben werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 736—743. Fac. de Ciencias Medicas, Buenos Aires (Argentinien). IRMGARD PFITZER

## 4. Analyse von biologischem Material

**Die durch Säurehydrolyse aus den Lipopolysacchariden gram-negativer Bakterien isolierten Zuckerbausteine Abequose und Tyvelose** werden von I. FROMME, K. HIMMELSPACH, O. LÜDERITZ und O. WESTPHAL[1] mit Perjodat oxydiert, das Oxydationsprodukt IR-spektroskopisch untersucht und funktionelle Gruppen ermittelt. Aus der Farbreaktion nach J. M. WEBB und H. B. LEVY[2] konnte auf die Konstitution des Oxydationsproduktes und rückläufig auf die der Abequose und Tyvelose geschlossen werden: Es sind 3-Desoxyaldomethylpentosen. Sie lassen sich ebenso als bisher in Naturstoffen noch nicht bekannte 3,6-Bisdesoxy-aldohexosen auffassen. 3-Desoxyaldohexosen und höhere 3-Desoxyaldosen lassen sich empfindlich und spezifisch durch partiellen oxydativen Abbau verbunden mit dem Webb-Test nachweisen.

[1] Angew. Chem. **69**, 643 (1957). Wander-Forsch.-Inst. Freiburg-Zähringen u. Univ. Freiburg. — [2] J. biol. Chemistry **213**, 107 (1955). A. MÜHRDEL

**Die IR-Absorptionsspektren der p-azophenyl- und der o-nitro-substituierten 3-Phenyl-2-thiohydantoine verschiedener Aminosäuren** sind von A. EPP[1] aufgenommen worden (650 –3800 cm $^{-1}$). Die Substanzen wurden in äthanolischer Lösung mit Kaliumbromid vermischt, zu Preßlingen geformt und im NaCl-Bereich (Perkin-Elmer, Modell 21) gemessen. Im 3-Phenyl-2-thiohydantoinring wurden die verschiedenen Gruppen durch folgende Absorptionsbanden charakterisiert[2]:

| | |
|---|---|
| Schwingungen der C = O Gruppe im Ring: . . . . . | 1770—1740 cm$^{-1}$ |
| Schwingungen der Phenylgruppe: . . . . . | 1600 cm$^{-1}$ |
| C = S Schwingungen: . . . . . | 1425—1400 cm$^{-1}$ |
| NH Schwingungen: . . . . . | 3300—3150 cm$^{-1}$ |
| | 1530—1500 cm$^{-1}$ |

Diese Daten gelten auch für die meisten der untersuchten *substituierten Phenylthiohydantoine*. Die C = S Bande bei 1425—1400 cm$^{-1}$ tritt auch bei verwandten

Verbindungen *(Thioharnstoff, Acetylthioharnstoff, 2-Thiohydantoin, 5-Methyl-2-thiohydantoin)* auf. Weiterhin absorbieren alle untersuchten *Phenylthiohydantoine* bei 1200 $cm^{-1}$ stark. — Außer den auf den Thiohydantoinring zurückzuführenden Banden enthalten die Spektren solche, die durch die verschiedenartigen Gruppen der *Aminosäure-Seitenketten* verursacht werden. — Die Spektren der *3-(Phenyl-p-azophenyl)-2-thiohydantoine* zeigen im Bereich 4000—900 $cm^{-1}$ keine Absorptionscharakteristica, die sie von unsubstituierten 3-Phenyl-2-thiohydantoinen eindeutig unterscheiden. Die azophenyl-substituierten Thiohydantoine besitzen aber bemerkenswert übereinstimmende Spektren zwischen 900—700 $cm^{-1}$ mit drei ausgeprägten Banden bei 855—840, 770—765 und 690 –680 $cm^{-1}$. — Die Spektren der *3-o-Nitrophenyl-2-hydantoine* sind durch die spezifischen Banden des Phenylthiohydantoinringes und durch zwei starke Banden, die durch asymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen der $NO_2$-Gruppe (bei 1530 bzw. 1350 $cm^{-1}$) verursacht werden, charakterisiert. — Folgende *IR-Spektren* werden gezeigt: *N-(Phenyl-p-azophenyl)-thiocarbaminate von D,L-Glycin, D,L-Serin, L-Glutamin, D,L-Phenylalanin* und *L-Prolin*; *3-(Phenyl-p-azophenyl)-2-thiohydantoine von D,L-Alanin, D,L-Valin, D,L-Leucin, D,L-Isoleucin, D,L-Threonin, D,L-Asparaginsäure, L-Asparagin, L-Glutaminsäure, L-Hydroxyprolin, L-Tyrosin, D,L-Tryptophan, D,L-Methionin, L-Lysin, L-Arginin und L-Histidin*; *3-o-Nitrophenyl-2-thiohydantoine von D,L-Glycin, D,L-Valin, D,L-Asparaginsäure, L-Asparagin, L-Glutaminsäure, L-Glutamin, L-Cystin, L-Tyrosin, L-Prolin, L-Histidin, L-Lysin und D,L-Tryptophan.*

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1283—1287 (1957). Prairie Regional Lab., Saskatoon (Canada). — [2] Ramachandran, L. K., A. Epp u. W. B. McConnell: Analyt. Chemistry **27**, 1734 (1955); vgl. diese Z. **153**, 388 (1956). H. Specker

**Eine Methode zur Bestimmung von p-Hydroxypropiophenon im Harn** geben E. Matsch und F. Gráf[1] an. p-Hydroxypropiophenon (I), das man als „Halbmolekel" vom Stilboestrol auffassen kann, vermindert die Sekretion einiger Hypophysenvorderlappenhormone, seine oestrogene Wirkung ist aber nur $^1/_{35000}$ der vom Stilboestrol. I ließ sich bei der Behandlung von polycythaemia vera mit wechselndem Erfolg verwenden. Um Resorption und Ausscheidung von I kontrollieren zu können, ist diese Methode zu seiner Bestimmung im Harn entwickelt worden. Sie ist ein Analogon zur Zuckerreaktion nach Molisch mit dem Unterschied, daß hier die Zuckermenge gegeben und konstant ist. — *Ausführung.* 10 ml Harn versetzt man mit 1 ml 0,5 n Natronlauge und 30 mg Aktivkohle, schüttelt 10 min und filtriert. Ist das Filtrat nicht klar, wiederholt man die Filtration auf dem gleichen Filter. 5,5 ml Filtrat mischt man mit 5 ml 4 n Salzsäure, stellt 60 min in ein heißes Wasserbad und extrahiert nach Abkühlen mit 10 ml Äther. Den Ätherextrakt bringt man im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand in 5 ml 0,5 n Natronlauge auf, zentrifugiert und versetzt das Dekantat mit 4 ml konz. Salzsäure. Man extrahiert abermals mit 10 ml Äther und bringt den Ätherextrakt wie oben zur Trockne. Den Rückstand löst man in 1 ml absolutem Alkohol, setzt 1 ml 0,1%ige Dextroselösung und 8 ml 65%ige Schwefelsäure zu, mischt gut und beläßt $^1/_2$ Std im Wasserbad von 100° C. Es entsteht eine blauviolette Farbe, deren Intensität der Konzentration von I proportional ist. Innerhalb 20 min mißt man im Pulfrich-Photometer in der 10 mm-Küvette mit Filter S 59 die Extinktion. Zur Auswertung benutzt man eine Eichkurve, die man mit 2,5—25 mg I/10 ml normalen Harn herstellt. Mit jeder Bestimmung läuft ein Normalharn zur Ermittlung des Blindwertes mit. Wird I nüchtern gegeben, sind bei 1 g nach 6 Std 65—93% und nach 10 Std 93—100% ausgeschieden.

Die Prozentzahlen lauten nach gleichen Intervallen bei 2 g 40—80 und 55—95 und bei 3 g 30—45 und 35—80.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 641—645 (1957). Med. Klinik, Univ. Budapest (Ungarn). E. Müller, Würzburg

**Die Mikrobestimmung von Hippursäure im Urin** wird von H. C. Elliott jr.[1] spektralphotometrisch durchgeführt. Vor der Bestimmung werden störende Verbindungen wie Kreatinin und freie Aminosäuren säulenchromatographisch abgetrennt. In dem wäßrigen Eluat mißt man dann die Extinktion bei dem Absorptionsmaximum 232 m$\mu$. Dabei muß die Teilextinktion der Harnsäure, die sich unter den angegebenen Bedingungen nicht von der Hippursäure trennen läßt, berücksichtigt werden. — *Arbeitsweise.* 1 ml der Urinprobe wird auf eine Austauschersäule (⌀ 12 mm) gegeben, die mit Dowex 50X8 (50—100 mesh) bepackt ist und wie folgt vorbereitet wird: Man verrührt das Harz jeweils 1 Std lang abwechselnd mit 1 n Salzsäure und Natronlauge (insgesamt 3 mal) und wäscht dann mit dest. Wasser unter Dekantieren chloridfrei. 20 ml des durchfeuchteten Harzes werden in die Säule eingeschlämmt und mit dest. Wasser neutral gewaschen. Man prüft, ob eine wäßrige Hippursäurelösung quantitativ die Austauschersäule passiert. Ist dies nicht der Fall (gelegentlich kann beobachtet werden, daß das in der beschriebenen Weise vorbereitete Harz ein wenig Hippursäure adsorptiv bindet), behandelt man 50 ml des feuchten Harzes noch 1 Std lang mit 100 ml 0,1%iger Hippursäure, schlämmt erst dann das Harz in die Säule ein und wäscht die überschüssige Hippursäure mit etwa 200 ml dest. Wasser aus. Anschließend spült man die Urinprobe langsam mit 5 ml Wasser in das Harz, wartet 5 min bis zur Gleichgewichtseinstellung, eluiert dann die Hippursäure mit dest. Wasser in einen 200 ml-Meßkolben (dabei wird gleichzeitig die Harnsäure vom Harz gelöst, während Kreatinin und freie Aminosäuren festgehalten werden), mischt gut durch und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 232 und 287 m$\mu$ unter Verwendung von Quarzküvetten. Das Photometer wird auf eine Spaltbreite von 0,4 mm eingestellt. Vergleichslösung ist dest. Wasser, das durch eine Austauschersäule filtriert worden ist, die in der beschriebenen Weise vorbereitet wurde. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0,001—0,025 mg Hippursäure/ml Lösung folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Teilextinktion der Harnsäure bei 232 m$\mu$ wird aus der bei 287 m$\mu$ gemessenen Extinktion errechnet (Hippursäure absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht). Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vergleichsanalysen, die nach der von H. Wu und D. Wu[2] angegebenen Methode durchgeführt worden sind.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1712—1715 (1957). Med. College Univ. Birmingham, Ala. (USA). — [2] Federation Proc. **11**, 314 (1952). K. Machner

**Über Stoffwechselprodukte der p-Aminosalicylsäure** (PAS) berichtet M. Nakao[1]. Nach oraler Verabreichung von 5 g PAS-Natrium oder -Calcium konnten im ausgeschiedenen Urin mit Hilfe der zweidimensionalen Papierchromatographie 9 verschiedene PAS-Stoffwechselprodukte nachgewiesen werden. — *Arbeitsweise.* Der Urin wird unter reduziertem Druck bei einer Temperatur unterhalb 50° C eingeengt (auf $^1/_{10}$ seines Volumens oder weniger). Man versetzt sodann zur Fällung der Urinsalze mit dem doppelten Volumen 96%igem Äthanol und zentrifugiert. Der klare Überstand wird auf Toyo-Filterpapier Nr. 50 oder 51 aufgetragen und erst mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) (Laufzeit etwa 18 Std), danach unter Verwendung von Methanol-Benzol-n-Butanol-Wasser (2:1:1:1) (Laufzeit etwa 10 Std) als beweglicher Phase in üblicher Weise aufsteigend entwickelt.

*Tabelle 1*

| Verbindung | $R_f$-Werte | | Farbreaktionen | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | in Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) | in Methanol-Benzol-Butanol-Wasser (2:1:1:1) | mit Bratton-Marshall-Reagens | mit $Fe^{III}$-Chlorid | mit Ehrlich-Reagens |
| N-acetyl-PAS | 0,82 | 0,60 | — | braun-violett | gelb (verzögert) |
| PAS | 0,79 | 0,50 | rot | braun-violett | gelb |
| p-Aminosalicylursäure | 0,46 | 0,38 | rotviolett | braun-violett | gelb |
| Esterglucuronid v. N-acetyl-PAS | 0,38 | 0,55 | — | braun-violett | gelb (verzögert) |
| Esterglucuronid von PAS | 0,28 | 0,35 | rot | braun-violett | gelb |
| Unbekanntes Glucuronid | 0,19 | 0,22 | rot | braun-violett | gelb |
| Ätherglucuronid von PAS | 0,14 | 0,12 | rotviolett | — | gelb |

Zur Kennzeichnung der Flecke auf dem Papier werden Bratton-Marshalls Reagens, 2%ige $FeCl_3$-Lösung und Ehrlichs Reagens verwendet. In Tab. 1 sind die Charakteristica einiger PAS-Stoffwechselprodukte zusammengefaßt.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 327—335 (1957). Univ. Tokyo. K. Machner

**Steroide.** *Zur Mikrobestimmung von Gesamtcholesterin im Serum* modifizieren K. J. Carpenter, A. Gotsis und D. M. Hegsted[1] das Fluorescenzverfahren von R. W. Albers und O. H. Lowry[2]. Es werden nunmehr nur noch 0,02 ml Serum benötigt. — *Ausführung.* Man bringt 1 ml einer Lösung von 6 ml 33%iger Kalilauge in 94 ml absolutem Äthanol (frisch bereitet) in ein 15 ml-Schliffkölbchen, pipettiert 0,02 ml Serum dazu und erwärmt 55 min in einem Wasserbad von 37—40° C. Nach dem Abkühlen werden 4 ml Petroläther (68° C) und 1 ml Wasser zugefügt und man schüttelt 2 min gut durch. Nach dem Absitzen werden 2 ml der oberen Phase in ein Reagensglas (1,5×12,5 cm) übergeführt und bei einer Badtemperatur von 60° C im Luftstrom zur Trockne gebracht. Nun gibt man 2 ml einer Lösung von 5 Tl. 1,1,2-Trichloräthan und 1 Tl. Essigsäureanhydrid (frisch bereitet) dazu, schüttelt gut durch, setzt nach 15 min 0,08 ml konz. Schwefelsäure zu und schüttelt noch einmal. 15—60 min später mißt man in einem Fluorimeter im Vergleich zur Fluorescenz von Rhodamin B. Verff. verwendeten ein „Farrand-Fluorimeter" mit Primärfilter 4010 und 5120, bzw. Sekundärfilter 2424. Im Vergleich zu der Methode von Abell u. Mitarb.[3] ergibt das neue Verfahren etwa 3% niedrigere Werte, wie an einer großen Zahl von Cholesterinbestimmungen in Ratten- und Humanseren gezeigt wird. Die Standardabweichung des Verfahrens beträgt $\pm$ 4,5%.

[1] Clin. Chemistry **3**, 233—238 (1957). Havard School Public Health, Boston, Mass. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1829 (1955); vgl. diese Z. **153**, 458 (1956). — [3] Abell, L. L., B. B. Levy, B. B. Brodie and F. E. Kendall: J. biol. Chemistry **195**, 357 (1952). H. Pelzer

*Zur Bestimmung des Cholesteringehaltes im Blut*, eine Bestimmung, die wegen ihrer Beziehung zur Arteriosklerose wichtig ist, wird von D. Giarnieri[1] folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben. Zu 0,80 ml Blutserum in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man tropfenweise 19,20 ml einer Äther/Alkoholmischung (1:1). Den verschlossenen Kolben läßt man 90 min stehen, filtriert schnell durch ein Papierfilter und dampft 10 ml bei 40—50° C auf dem Wasserbad ein. Der Rückstand wird mit 10 ml Chloroform aufgenommen und 10 min im Thermostaten bei 37° C gehalten. Man fügt 4 ml des Liebermannschen Cholesterinreagenses (frisch hergestellte Mischung von 40 Vol. Acetanhydrid mit 2 Vol. konz. Schwefelsäure) zu und beläßt 15 min bei 37° C. Man mißt dann die Extinktion bei 620 m$\mu$. Ein Blindwert wird mitgeführt und mit Cholesterinlösungen von bekanntem Gehalt wird eine Eichkurve aufgestellt. Bei der Messung sind Temperatur und Zeit genauestens einzuhalten, da die Farbstärke hiervon stark abhängig ist.

[1] Laboratorio (Granada) **24**, 309—312 (1957). Irmgard Pfitzer

*Über die Ausschaltung der durch Bromid bedingten Störung bei der Bestimmung von Cholesterin mit Eisen(III)-chlorid und Schwefelsäure* nach Zak berichten E. W. Rice und D. B. Lukasiewicz[1]. Den Verff. fiel es auf, daß bei Patienten mit hohem Bromidspiegel im Blut die Cholesterinbestimmung mit der Methode von A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle[2], die von B. Zak, R. C. Dickenman, E. G. White, H. Burnett und P. J. Cherney[3] verbessert wurde, zu hohe Werte für das Gesamtcholesterin ergibt. Wie Versuche zeigen, wirken schon sehr kleine Bromid- oder Jodidmengen störend. Am besten läßt sich der Fehler beseitigen, wenn man die Blutprobe 5 min mit 25—50 mg festem Silberjodat je Milliliter schüttelt, kurz zentrifugiert und dann nach[3] weiter verfährt.

[1] Clin. Chemistry **3**, 160—162 (1957). Presbyterian a. Womans Hospitals a. Univ. Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] J. Lab. clin. Med. **41**, 486 (1953); vgl. diese Z. **148**, 70 (1955/56). — [3] Am. J. clin. Path. **24**, 1307 (1954). E. Müller, Würzburg

*Alpha- und Beta-Lipoprotein-Cholesterin* kann man mit einer Schnellmethode nach F. S. Nury und E. R. B. Smith[1] quantitativ bestimmen. Bei diesem Verfahren, das eine Verbesserung und Vereinfachung des von T. A. Langan, E. L. Durrum und W. P. Jencks[2] darstellt, wird das Serum papierelektrophoretisch aufgetrennt (Veronalpuffer $p_H$ 8,6)[3]. Von den drei auf gleiche Weise angesetzten Proben wird eine mit Sudanschwarz (1 g/Liter 60%igem Alkohol) angefärbt. Aus den beiden anderen trockenen Streifen (Doppelbestimmung) schneidet man in Höhe der $\alpha$- bzw. $\beta$-Lipoproteinfraktion 3 cm breite Streifen aus, faltet sie und hängt sie mittels eines Drahtes in Reagensgläser (1,5 × 15 cm), die je 4 ml Chloroform-Methanol 2:1 enthalten. Die Gläser, in denen das Papier vollständig vom Lösungsmittel bedeckt sein muß, werden 10 min in ein Wasserbad von 75° C gestellt. Nun füllt man alle Gläser zur gleichen Höhe auf (z. B. 3 ml) nimmt das Papierchen heraus und verdampft in 20 min zur Trockne. Zur Farbreaktion werden 1 ml Eisessig und nach dem Abkühlen 0,65 ml Eisen(III)-chlorid-Schwefelsäurereagens (1 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ gelöst in 10 ml Eisessig. 5 ml dieser Lösung verdünnt man mit konz. Schwefelsäure auf 500 ml) langsam zugesetzt. Nach dem Erwärmen auf 56° C für 17—23 min und wieder Abkühlen kann innerhalb 1 Std die Extinktion bei 560 m$\mu$ gemessen werden. — Als Korrekturfaktor für die am Papier hängengebliebene Lösung wird 1,09 angegeben. — Mit der Methode läßt sich auch eine Gesamt-Cholesterinbestimmung durchführen. Man trägt eine bestimmte Menge Serum auf einen Papierstreifen (2,9 × 3 cm) auf und behandelt diesen wie oben beschrieben.

[1] Clin. Chemistry **3**, 110—115 (1957). Walter Reed Army Med. Center, Washington, D. C. (USA). — [2] J. Clin. Invest. **34**, 1427 (1955). — [3] Williams, F. G., jr., E. G. Pickels und E. L. Durrum: Science **121**, 829 (1955).

*Über Cholesterin-Tomatid,* eine neue Molekülverbindung zur *Analyse und präparativen Gewinnung von Steroiden* berichten G. Schulz und H. Sander[1]. Cholesterin-Tomatid ist etwas schwerer löslich in 96%igem Äthanol als Cholesterin-Digitonid. Die Löslichkeiten von Steroid-Tomatiden sind mit wenigen Ausnahmen ähnlich denen von Steroid-Digitoniden. Tomatin läßt sich leichter aus geeignetem Pflanzenmaterial[2] gewinnen als Digitonin. Verff. konnten durch ausführliche Löslichkeitsmessungen zeigen, daß die Fällungen praktisch quantitativ sind. So läßt sich das Verfahren auch zur Trennung von Tomatin und Tomatidin verwenden, da letzteres nicht gefällt wird. Der Tomatin-Cholesterinkomplex (Molverhältnis 1 : 1) gibt die Liebermann-Burchardtsche Reaktion auf Cholesterin.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 122—126 (1957). Pflanzenphysiol. Inst., Freie Univ. Berlin-Dahlem. — [2] Sander, H.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289/61**, 308 (1956).

*p-Toluolsulfonsäure zur Tüpfelprobe auf Steroide* empfehlen E. Epstein, W. O. Maddock und A. J. Boyle[1]. — *Arbeitsweise.* 10—100 $\mu$g Steroid werden auf einer Tüpfelplatte mit etwa 20 mg kristallisierter p-Toluolsulfonsäure (I) überschichtet und auf 110—120°C erhitzt. Die Probe sintert nach 2 min und schmilzt innerhalb von 3—4 min, wobei eine für das betreffende Steroid charakteristische Farbe im sichtbaren Licht und eine charakteristische Fluorescenzfarbe im ultravioletten Licht entsteht. — Das Verfahren hat gegenüber dem mit konz. Schwefelsäure (II) den Vorteil, daß bei gleicher Empfindlichkeit die Farbspezifität wesentlich größer ist. In einer Tabelle sind die Farben im sichtbaren und ultravioletten Licht nach Erhitzen mit I sowie mit II von 29 Steroiden und Steroidderivaten zusammengestellt. Es werden unter anderen geprüft: einige *Oestrogene, 17-Ketosteroide, $C_{21}$-Steroide, Methyl-$\Delta^5$-3$\beta$-hydroxyätiocholansäure* und einige *Verbindungen der Cholesterin-Stigmasterin-Gruppe.* Die Erfassungsgrenzen liegen bei 3 $\mu$g (Oestron) für die Farb- und 0,5 $\mu$g für die Fluorescenzreaktion.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1548—1549 (1957). Wayne State Univ., Detroit, Mich. (USA.).

*Die colorimetrische Bestimmung von Cortison, Hydrocortison und verwandter Steroide* nach E. P. Schulz und J. D. Neuss[1] beruht auf der Bildung eines *Farbkomplexes mit 2,6-Ditertiärbutyl-p-kresol (DTBPK)* in alkalischem Milieu. *Cortison* (I) gibt damit eine gelbbraune (Max. 471 m$\mu$), *Hydrocortison* (II) eine blaue Farblösung (Max. 625 m$\mu$). Wie I reagieren *I-acetat* und *I-21-aldehyd;* wie II folgende Steroide: *II-acetat, II-tertiärbutylacetat, II-21-aldehyd, 9$\alpha$-Fluoro-II, 9$\alpha$-Fluoro-II-acetat, Corticosteron, Desoxycorticosteronacetat, Progesteron, Methyltestosteron* und *Testosteronpropionat.* Keine Absorption im sichtbaren Bereich geben: Prednison, Prednisolon, 21-Hydroxypregnan-3,11,20-trion, 4,5-Dihydrocortison(III), III-acetat, 3,17-Dihydroxypregnan-11,20-dion, 4-Bromo-17-hydroxy-21-acetoxypregnan-3,11,20-trion, Cholsäure, Desoxycholsäure, Apocholsäure, Lithocholsäure, Oestron, Oestradiol, Ergosterin, Cholesterin und Vitamin A-acetat. Bei allen diesen Verbindungen ist die Absorption von 200 $\mu$g nicht größer als 0,002 (Schichtdicke 1 cm). — *Verfahren.* Die trockene Probe (200—500 $\mu$g Steroid enthaltend) wird in einem 50 ml-Kölbchen in 5 ml 95%igem Äthanol gelöst und mit einem Magnetrührer versehen. Man setzt 5,0 ml DTBPK-Reagens (0,6%ige Lösung in 95%igem Alkohol) und 10,0 ml 5%ige wäßrige Natronlauge zu und verschließt sofort mit einem Rückflußkühler. Nun wird das Kölbchen in ein Wasserbad von 100°C getaucht und kräftig gerührt. Nach 30 min kühlt man in einem Wasserbad von 10—12°C ab, fügt 5,0 ml 95%igen Alkohol hinzu, mischt und filtriert durch ein Glasfilter (Verdampfungsverluste vermeiden!). Das gefärbte Filtrat kann bei 471

bzw. 625 mμ colorimetriert werden. — Das Verfahren ist besonders zur Analyse von *pharmazeutischen Präparaten* geeignet. Enthalten diese Natriumcarboxymethylcellulose, Dextrose oder andere Kohlenhydrate, die sich unter Einwirkung von heißer Alkalilauge dunkel färben, so müssen die Steroide vor der Bestimmung mit Chloroform extrahiert werden. Ist Cetylalkohol vorhanden, extrahiert man ihn mit Cyclohexan. Große Mengen Diglykolstearat stören.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1662—1665 (1957). Merck & Co., Inc. Rahway, N. J.

*Zur Reinigung von 17-Ketosteroidextrakten für die Infrarotanalyse* wird von W. R. Slaunwhite jr. und L. Neely[1] die Reinigung mit Aktivkohle vorgeschlagen. Quantitative Versuchsreihen zeigen, daß man die besten Reinigungen erhält, wenn man den *Harn*-Chloroformextrakt 3 mal mit 1 Vol. 1 n NaOH-Lösung, 1 mal mit 1 Vol. 1 n Salzsäure und schließlich mit Wasser wäscht, zur Trockne eindampft und den Rückstand nach erneuter Lösung in Chloroform mit Aktivkohle (etwa 4—6 mg je Milligramm 17-KS) behandelt. Die Chromatographie eines so gereinigten Extraktes an Aluminiumoxyd nach T. K. Lakshmanan und S. Lieberman[2] ergibt dann Fraktionen, die genügend rein sind für die Infrarotanalyse. Die Behandlung des Chloroformextraktes mit Aktivkohle soll nicht länger als 10 min dauern (bei kochendem Chloroform höchstens 3 min), da sonst merkliche Verluste an 17-KS eintreten. Desgleichen soll man die Verwendung größerer Mengen Kohle vermeiden. Von den drei Kohlesorten Norit A, Bone und Darco hat sich die letzte am besten bewährt. In Zusatzversuchen (50—150 μg) wurden auf diese Weise bei *Dehydroisoandrosteron* 89—97%, bei *11-Ketoätiocholanolon* 86—95% wiedergefunden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1614—1616 (1957). Roswell Park Memorial Inst., Buffalo N. J. (USA). — [2] Arch. Biochem. Biophysics **53**, 258 (1954); vgl. diese Z. **150**, 211 (1955).

*Die Bestimmung von 17-Oxosteroiden (17-Ketosteroiden) und 17-oxogenen (17-ketogenen) Steroiden* wird in einem Übersichtsreferat von A. E. Kellie[1] behandelt. In knapper, aber übersichtlicher Form bringt der Verf., der selbst über große experimentelle Erfahrung auf diesem Gebiet verfügt, eine kritische Zusammenfassung der bisher bekannten Methoden. Das Referat ist in folgende Abschnitte unterteilt: 1. Einleitung; 2. Vorstufen der 17-Ketosteroide (17-KS) und 17-ketogenen Steroide (17-KGS); 3. Bestimmung der 17-KS; 4. Bestimmung der 17-KS im Harn, Hydrolyse von Steroidkonjugaten, a) Glucuronide und b) Sulfate. Chromatographie der 17-KS, Identifizierung einzelner 17-KS; 5. Bestimmung der 17-KS im Blut; 6. Bestimmung der 17-KGS; 7. Bestimmung von nichtketonischen Hydroxysteroiden. — 106 Literaturzitate.

[1] Analyst **82**, 722—734 (1957). Middlesex Hosp. Med. School, London (England).

*Über die Isolierung von 16α-Hydroxydehydroepiandrosteron (3β, 16α-Dihydroxy-$\Delta^5$-androsten-17-on)* aus menschlichem Normalharn berichten K. Fotherby, A. Colas, S. M. Atherden und G. F. Marrian[1]. Der Harn von 24 Std wurde ohne anzusäuern 1 Std gekocht und dann mit 2 Vol. Chloroform extrahiert. Nach dem Waschen des Extraktes mit 2 mal 0,1 Vol. 0,1 n Natronlauge und 2 mal 0,1 Vol. Wasser sowie Trocknen über $Na_2SO_4$ dampfte man zur Trockne. Der Rückstand wurde in 14 ml Methanol gelöst und die mit 6 ml Wasser verdünnte Lösung mit 20 ml Hexan extrahiert. Nach Reextraktion des Hexans mit 20 ml 70%igem Methanol wurden die vereinigten Methanolphasen auf etwa 10 ml eingeengt, auf 30 ml mit Wasser verdünnt und 1 mal mit 50 ml Äther extrahiert. Der eingedampfte getrocknete

Ätherextrakt zeigte bei der Papierchromatographie im $B_2$-System von I. E. Bush[2] zwei Tetrazoliumblau (TB)-positive Flecken mit den $R_f$-Werten: $X = 0{,}48$, $Y = 0{,}28$. In einem modifizierten $B_2$-System (Benzol-Methanol-Wasser 10 : 7 : 3) waren die $R_f$-Werte folgende: $X = 0{,}70$; $Y = 0{,}57$. $X$ war in beiden Systemen wesentlich intensiver als $Y$ und ist säureinstabil. Es geht bei Behandlung mit 0,1 n Schwefelsäure in $X_a$ über, welches in beiden Systemen den $R_f$-Wert von $Y$ zeigt. — Zur Isolierung größerer Mengen $X_a$ wurden 250 l Normalharn aufgearbeitet. Dabei wurde schließlich ein weißes kristallines Produkt, Fp 177—181°, $[\alpha]_D^{16} + 12°$ erhalten, das als 16α-Hydroxydehydroepiandrosteron identifiziert werden konnte. — Einzelheiten über die Aufarbeitung und die Identifikationsbeweise siehe das ausführliche Original. — Substanz $X$ ist wahrscheinlich ein Stoffwechselprodukt von Dehydroepiandrosteron, da es nach dessen i.m. Injektion in erhöhten Konzentrationen im Harn erscheint.

[1] Biochemic. J. **66**, 664—669 (1957). Univ. Edinburgh (Schottland). — [2] Biochemic. J. **50**, 370 (1952); vgl. diese Z. **137**, 440 (1952/53). H. Pelzer

**Einen papierchromatographischen Nachweis der Furandicarbonsäure-(2,5) im Menschenharn** geben B. Flaschenträger und B. S. Kamel[1] an. Die Isolierung der Furandicarbonsäure-(2,5) (I) aus Menschenharn (im Rinder-, Pferde- und Hundeharn kommt sie nicht vor) ist recht umständlich[2]. Die Papierchromatographie erweist sich als geeignetes Nachweisverfahren und stellt auch sicher, daß I kein Kunstprodukt ist, das bei der Isolierung sekundär entsteht. — *Ausführung.* Eine kongosaure 100 ml-Probe eines 24 Std-Harnes wird im Extraktionsapparat mit 100 ml Äther 5 Std extrahiert. Den Ätherextrakt (100 ml) wäscht man mit 1 ml Wasser und engt auf 5 ml ein. 0,5 ml werden auf Whatman-Papier Nr. 1 absteigend chromatographiert. Als Lösungsmittel dient die organische Phase von n-Butanol/Essigsäure/Wasser (4 : 1 : 5), die auch zur Sättigung der Atmosphäre benutzt wird. Die Streifen werden bei 100° C getrocknet und zur Entfernung letzter Säurereste in einem Vakuumexsiccator über Ätzkali gebracht. Zum Sichtbarmachen taucht man die Streifen rasch in eine Lösung von 1 g Anilin + 1 g Xylose in etwa 1 ml Wasser, die mit absolutem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt worden ist, und trocknet bei Raumtemperatur an der Luft und noch 30 min bei 105° C. Die Säuren erscheinen als rotbraune Flecken. Ansätze mit Testsubstanzen und authentischer I haben eine befriedigende Trennung ergeben. Die $R_f$-Werte betragen für I 0,55—0,62; für Hippursäure 0,83—0,84; für Bernsteinsäure 0,77—0,83; für Oxalsäure 0,18 und für Citronensäure 0,41.

[1] Liebigs Ann. Chem. **607**, 150—152 (1957). Univ. Alexandria (Ägypten). — [2] Flaschenträger, B., u. K. Bernhard: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **246**, 126 (1937). E. Müller, Würzburg

**Bei der colorimetrischen Bestimmung von Histamin** über sein Reaktionsprodukt mit einem Diazoniumsalz oder mit Dinitrofluorbenzol stören verschiedene Metallionen. A. C. Andrews und T. D. Lyons[1] kuppeln Histamin mit dem Diazoniumsalz der Sulfanilsäure und schalten störende Metallionen (im wesentlichen $Co^{2+}$, $Cu^{1+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ und $Fe^{3+}$) durch Zusatz von Diäthylentriaminpentaessigsäure aus. — *Ausführung.* Zur *Darstellung des Diazoniumsalzes der Sulfanilsäure* werden 0,047 Mol Sulfanilsäuremonohydrat in 9 ml konz. Salzsäure gelöst und auf 100 ml verdünnt. Diese Stammlösung bleibt 6 Monate stabil. 2 ml dieser Lösung werden im Eisbad mit 6 ml einer 0,72 m Natriumnitritlösung versetzt. Nach 5 min werden nochmals 6 ml Natriumnitritlösung zugefügt. Das Gemisch wird auf 50 ml verdünnt und bleibt im Eisbad. Nach 15 min ist es verwendbar und hält sich 12 Std. Zur *Kupplung* werden zu 5 ml 1,2%iger Sodalösung, die

0,021 m an Diäthylentriaminpentaessigsäure ist, 2 ml Histaminlösung, deren Konzentrationsbereich zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ m und $2 \cdot 10^{-4}$ m liegt, und 2 ml der Diazoniumsalzlösung zugefügt. (Es ist wesentlich, die Metallionen *vor* Zusatz der Diazoniumsalzlösung mit Diäthylentriaminpentaessigsäure zu binden.) Das Gemisch wird schnell geschüttelt und seine Absorption im Beckman DU-Spektrophotometer alle 15 sec bei 500 m$\mu$ gemessen, bis nach etwa 2 min die maximale Absorption beobachtet wird. Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der Histamin-Metallionen-Komplexe mit den entsprechenden Diäthylentriaminpentaessigsäure-Metallionen-Komplexen zeigt, daß die Metallionen fast vollständig durch die Säure gebunden werden. Die maximal zulässige Metall-Ionenkonzentration bei der Bestimmung beträgt für $Cu^{2+}$ $3 \cdot 10^{-2}$ m und für $Co^{2+}$ $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ m.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1325—1327 (1957). State College, Manhattan, Kan.

EVA NEUHAUS

**Analytische, insbesondere papierchromatographische (p-chr) Daten über Histamin (I), Cholin (II), Putrescin (III) und Tyramin (IV)** teilt J. L. VAN EIJK[1] anläßlich einer Veröffentlichung über die Aufarbeitung von Extrakten aus *Erodium cicutarium* mit. Vor der Isolierung der genannten Stoffe müssen die Pflanzenauszüge durch Behandlung mit Bleiacetat enteiweißt werden. I läßt sich an Amberlite IRC 50-H adsorbieren und nach Auswaschen des Harzes mit Wasser mit 2 n Schwefelsäure eluieren. Es kann auf Whatman-Papier Nr. 1 oder 3 mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) oder mit Äthanol-Butanol-Wasser-Dicyclohexylamin (10:10:5:2) (ABWD) p-chr entwickelt werden. Es kann als schwer lösliches Reineckat isoliert werden. II gibt ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Reineckat, das in Aceton gut löslich ist. Die p-chr Entwicklung erfolgt mit Butylacetat-n-Butanol-Essigsäure-Wasser (47:9:28:16), die Sichtbarmachung mit Dragendorff-Reagens. III ist wie I durch Amberlite IRC 50-H adsorbierbar; sein Reineckat ist ebenfalls schwer wasserlöslich. Bei der p-chr Entwicklung mit ABWD zeigt es den $R_f$-Wert 0,21 gegenüber Cadaverin mit $R_f$ 0,26. IV kann aus den von überschüssigem Reagens befreiten Filtraten der Reineckesalzfällung gewonnen werden und zeigt bei der p-chr Entwicklung mit ABWD den $R_f$-Wert 0,76—0,82.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 581—587 (1957) [Holländisch]. Rijksuniv. Leiden.

K. SÖLLNER

**Zur maßanalytischen Bestimmung von Harnsäure im Harn** beschreibt L. A. MAI[1] ein einfaches Verfahren, das auf der Reduktion von Phosphorwolframsäure in alkalischer Lösung und Titration der entstandenen tiefblauen Verbindung mit Cyanoferrat(III)-lösung beruht. Die maximalen Fehler betragen $\pm$ 5%, Wiederholungen geben nicht über $\pm$ 1% Abweichungen. Bei Serienanalysen dauert eine Bestimmung 5—10 min. Der Verbrauch an $K_3Fe(CN)_6$-Maßlösung hängt bei sinkender Laugenmenge sehr von der NaOH-Konzentration ab; zunächst steigt der Verbrauch, bis zu einem Maximum bei etwa 4,5 ml 5n Natronlauge, um dann gegen die neutrale Lösung rasch auf Null abzusinken. Die Bestimmung kann durch gewisse Zucker (z. B. D-Fructose) und andere leicht oxydierbare Stoffe, z. B. Alloxan, gestört werden; praktisch kommt aber als störend wohl nur L-Ascorbinsäure in Betracht, deren Vorhandensein und Menge in dem Harn durch eine Paralleltitration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol festgestellt wird. Das vorgeschlagene Verfahren ist besonders für Kliniken bei Serienanalysen zu empfehlen. — *Phosphorwolframreagens.* Man kocht 100 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ mit 80 ml 85%iger Phosphorsäure und 900 ml Wasser 2 Std am Rückflußkühler und füllt die erhaltene Lösung auf 1 l auf. — *Bestimmung.* Zu 15 ml frischem Harn werden 10 ml Natronlauge (200 g/Liter) und 10 ml Phosphorwolframreagens gegeben. Dann wird die dunkelblaue Lösung unter Umschütteln mit einer 0,01 n Lösung von rotem Blutlaugensalz

(in 0,05n Natronlauge) bis zur Entfärbung titriert, d. h. bis zum Auftreten der ursprünglichen Harnfarbe. Stark gefärbter Harn wird vorher schwach angesäuert und zwecks Entfärbung 1—3 min mit Aktivkohle gekocht. Parallel wird eine Vergleichslösung titriert [0,5 g Harnsäure und 0,5 g Lithiumcarbonat werden in 500 ml Wasser unter schwachem Erwärmen (50—60°C) gelöst, die Lösung wird auf 1 l aufgefüllt]. Der beim Titrieren ausfallende weiße Niederschlag erleichtert die Bestimmung des Endpunktes.

[1] Laborat. Delo **3**, H. 5, 41—43 (1957) [Russisch]. Station f. Blutumfüllung, Riga (LettSSR). A. v. Wilpert

**Über die Chromatographie von Desoxyribonucleinsäure an Calciumphosphatgel** berichtet G. Semenza[1,2]. Das von A. Tiselius, S. Hjertén und Ö. Levin[3] zur Chromatographie von Eiweiß verwendete Calciumphosphatgel benutzt Verf. als Adsorptionsmittel für Desoxyribonucleinsäure (DNS), die nach E. R. M. Kay, N. S. Simmons und A. L. Dounce[4] aus Rinderthymus dargestellt wird. Das Gel wird nach Tiselius u. Mitarb.[3] präpariert und in Säulen von 1,6 × 5 cm benutzt, die ohne Druck gepackt werden, Das Adsorbens wird über Nacht mit 0,05 m Kaliumphosphatpuffer (+ 1 m Natriumchlorid, $p_H$ 6,3) ins Gleichgewicht gebracht. Obgleich die Kapazität für DNS von gleicher Größenordnung ist wie für Protein (etwa 5 mg/ml Gel), benutzt man zur besseren Aufteilung nur 0,25 mg DNS, die in 2 ml obiger Mischung auf die Säule gegeben werden. Die hohe Natriumchloridkonzentration hat den Zweck, intramolekulare Reaktionen von DNS zu vermindern. Die Elution erfolgt schrittweise mit 0,05; 0,20; 0,30; 0,35 und 0,50 m Kaliumphosphatpuffer und schließlich mit 3 m Phosphatpuffer + 0,007 m Natriumsalz von Äthylendiamintetraessigsäure bei gleichbleibendem $p_H$-Wert (6,3) und gleicher Natriumchloridkonzentration (1 m). (Kontinuierliche Steigerung der Phosphatkonzentration führt zu schlechteren Trennungen.) Die Elutionsgeschwindigkeit beträgt etwa 0,7 ml/min. Die Fraktionen werden alle 5 min gesammelt und bei 260 mμ ausgewertet. Die „0,30 m"- und „0,35-m" Fraktionen enthalten je 40% und die „Tetraacetat"-Fraktion enthält 5% DNS. Bei der „0,30 m"-Fraktion handelt es sich um DNS, wobei es bei der „0,35 m"-Fraktion zur Aggregation gekommen ist, so daß das Molekulargewicht (Sedimentationskonstante) größer ist als beim Ausgangsmaterial.Die Basenzusammensetzung der Fraktionen ist ebenfalls gleich. Bei Partialhydrolyse (3 mg DNS in 1 ml 0,1 n Salzsäure bei 100° C für 15 min) ist DNS von den Basen zu trennen, die nicht adsorbiert werden. Auch von Eiweiß, das unter diesen Bedingungen nicht adsorbiert wird, läßt sich DNS trennen, wie Versuche mit Kalbsthymusextrakt zeigen. Das Verhältnis $E_{260}/E_{280}$ für die hier gewonnene DNS beträgt 1,82—1,83 (reine DNS 1,84); die Ausbeute beläuft sich auf 94%. Mit der Methode läßt sich DNS gut von Eiweiß trennen.

[1] Ark. Kemi **11**, 89—96 (1957). — [2] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **32**, 1298—1302 (1956) Univ. Genua (Italien) u. Univ. Uppsala (Schweden). — [3] Arch. Biochem. Biophysics **65**, 132 (1956); vgl. diese Z. **162**, 237 (1958). — [4] J. Amer. chem. Soc. **74**, 1724 (1952). E. Müller, Würzburg

**Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Glutaminsäure-Pyruvattransaminase** im Serum geben F. Wróblewski und P. Cabaud[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der entsprechenden Methode für Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase[2] bzw. der Methode zur Bestimmung von Glutaminsäure-Asparaginsäuretransaminase[3]. Die mit einfacheren Mitteln ausführbare colorimetrische Bestimmung der Serum-Glutaminsäure-Pyruvattransaminase (SGP-T) liefert Werte, die mit denen der spektrophotometrischen vergleichbar sind. Die Methode beruht auf der Umsetzung von Alanin und α-Ketoglutarat durch SGP-T.

Das dabei entstehende Pyruvat wird in das Dinitrophenylhydrazon umgewandelt, mit Toluol extrahiert und colorimetriert. — *Ausführung.* In 2 Reagensgläser gibt man je 0,5 ml Serum und 0,5 ml Wasser. In jedes Glas kommen dann 0,5 ml einer Reagenslösung, die aus 1,78 g DL-Alanin, 2,00 g Kaliummonophosphat und 0,6 g α-Ketoglutarsäure in 100 ml Wasser besteht und mit verdünnter Kaliumhydroxydlösung auf $p_H$ 7,4 eingestellt wird. In das Glas, das als Blindwert laufen soll, gibt man unmittelbar anschließend 1 Tropfen 100%ige (sic!) Trichloressigsäure. Mit dem anderen Glas verfährt man nach 20 min Stehen bei ~26° C ebenso. Nach Mischen bleiben die Gläser jetzt nochmal 20 min stehen. Man versetzt mit 0,5 ml Dintrophenylhydrazinreagens (100 g[? Ref.] 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 20 ml konz. Salzsäure + 80 ml Wasser) und läßt 5 min stehen. In beide Gläser gibt man 2 mil Toluol, schüttelt kräftig und zentrifugiert etwa 5 min. Von der Toluolschicht bringt man 1 ml in Colorimetergläser, versetzt mit 3 ml alkoholischer Kaliumhydroxydlösung (2,5 g Kaliumhydroxyd in 100 ml 95%igem Alkohol), schüttelt und mißt die Durchlässigkeit bei 490 mμ in Prozenten, wobei der Blindwert auf 100% Durchlässigkeit eingestellt wird. Auf halblogarithmischem Papier fertigt man eine Eichkurve an, indem man Brenztraubensäurestandardlösungen, die 1—500 μg/ml enthalten, wie oben gegen Wasser als Blindwert behandelt. Eine SGP-T-Einheit, in der die Ergebnisse ausgedrückt werden, ist die Aktivität in 1 ml Serum, die in der Lage ist, 1 μg Pyruvat zu bilden. Eine derartige Einheit entspricht angenähert 1—2 Einheiten, die spektrophotometrisch ermittelt werden. Beim Gesunden findet man 22,0 ± 11,5 Einheiten mit einer Streuung von 1—45. Bei akuten Leberkrankheiten liegen die Werte zwischen 92 und 2000 Einheiten.

[1] Amer. J. clin. Pathol. **27**, 235—239 (1957). Sloan-Kettering Inst. u. Brooklyn Hosp., New York (USA). — [2] Cabaud, P., R. Leeper u. F. Wróblewski: Amer. J. clin. Pathol. **26**, 1101 (1956). — [3] Tonhazy, N. E., N. G. White u. W. W. Umbreit: Arch. Biochem. **28**, 36 (1950). E. Müller, Würzburg

## 5. Toxikologische Analyse

**Den papierchromatographischen Nachweis von Barbituraten (Bt) und anderen Schlafmitteln in toxikologischen Fällen**[1] führt J. Bäumler[2] nach folgendem *Verfahren* durch: Man schüttelt 20 ml Harn nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit 50 ml Äther aus, trennt diesen ab, erwärmt ihn, falls er stark braun gefärbt ist, mit etwas Tierkohle, filtriert nach dem Erkalten und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den öligen Rückstand nimmt man in möglichst wenig Methanol auf, bringt die Lösung auf die Startlinie eines Bogens Whatman Nr. 1- oder Schl. & Sch. 2043b-Papier und beschickt diesen weiterhin mit je 20—30 μg der in wenig Methanol gelösten Vergleichssubstanzen. Dann bedeckt man das getrocknete Papier mit einer Schablone, die an den Startpunkten Löcher von 1—1,5 cm ∅ besitzt, besprüht kurz mit einer 2%igen Lösung von Kobaltnitrat in absolutem Alkohol, trocknet 10 min bei Zimmertemperatur und bringt den Streifen für 30 sec in das mit konz. Ammoniak beschickte Chromatographiergefäß. Bei Anwesenheit von Bt tritt auf den Startflecken eine vorübergehende violette Färbung auf. Man chromatographiert dann aufsteigend mit dem System Isopropanol-Chloroform-Ammoniak (25%ig) (60:30:10) bis zu einer Laufstrecke von 25 cm, wozu 12—15 Std benötigt werden. Die Sichtbarmachung der Substanzen erfolgt durch Eintauchen der vorher bei Raumtemperatur, dann 10 min bei 60° C getrockneten Chromatogramme in eine gesättigte, etwa 1%ige Quecksilber(I)-nitratlösung, wobei nach 1 min blaugraue bis bräunlichgraue Flecken auftreten. Das Papier muß nach der Entwicklung gut mit Wasser gespült werden. Verf. ermittelte mit dieser Technik folgende

$R_f$-Werte: *Luminal* 0,54—0,56, *Veronal* 0,56—0,58, *Dial* 0,66—0,68, *Somnifen* 0,72 bis 0,74, *Noctal* 0,75—0,77, *Medomin* 0,76—0,78, *Sandoptal* 0,80—0,82, *Amytal* 0,85—0,87, *Seconal* 0,87—0,90, *Evipan* 0,88—0,90, *Persedon* 0,93—0,96 und *Doriden* 0,96—0,97.

[1] Bäumler, J.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 431 (1955); vgl. diese Z. **154**, 79 (1957). — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 135—145 (1957). Kanton. Lab. Basel (Schweiz). K. Söllner

**Nachweis und quantitative Bestimmung von Veronal im Inhalt eines Exanthems** beschreiben G. Adebahr und G. Reissland[1]. Man schüttelt den Blaseninhalt mit Chloroform und dieses nach seiner Abtrennung wieder mit 0,5 n Natronlauge aus. Von dem nunmehr als Natriumsalz in der wäßrigen Phase vorliegenden Barbiturat bestimmt man die UV-Absorption für die Wellenlängen 225—280 m$\mu$. Die Absorptionskurve zeigt je ein ausgeprägtes Maximum und Minimum, deren Lage charakteristisch für die Art des vorliegenden Barbitursäurederivates ist, so daß mit ihrer Hilfe die Identifizierung durchgeführt werden kann. Durch Vergleich der erhaltenen Absorptionskurve mit denen von Veronalnatriumlösungen bekannter Konzentration läßt sich außerdem die Menge der Substanz mit einer Fehlerbreite von $\pm$ 2% ermitteln.

[1] Arch. Toxikol. **16**, 408—411 (1957). Univ. Köln. K. Söllner

**Über den Nachweis von Schlafmitteln in Organteilen und Körperausscheidungen** unter besonderer Berücksichtigung von *Äthylcrotylbarbitursäure (Kalypnon)* berichtet H. J. Bauer[1]. Es werden die bekanntesten Nachweisreaktionen der forensischen Medizin auf Barbitale und bewährte Isolierungsverfahren aus Körperausscheidungen und Organteilen besprochen. — *Arbeitsweise.* Zur Isolierung der Schlafmittel aus dem *Urin* alkalisiert man die Urinprobe mit Natronlauge, um bei saurem Harn ausgefallene Barbitale zu lösen, filtriert in einen Scheidetrichter, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit dem gleichen Äthervolumen aus. Der abgetrennte Ätherextrakt wird zur Reinigung erst mit Salzsäure, danach mit Bleiacetatlösung behandelt. Anschließend verdampft man vorsichtig zur Trockne, löst den Rückstand in wasserfreiem Äther und filtriert durch ein kleines Filter mit etwa 0,3 g Aktivkohle. Der so erhaltene, gereinigte Ätherextrakt wird zur Durchführung der Nachweise verwendet. — Zur vorbereitenden Reinigung von *Organteilen* werden die gut zerkleinerten Organe mit Weinsäure angesäuert und mit reichlich Ammoniumsulfat versetzt. Dadurch wird ein großer Teil der kolloidallöslichen Eiweiß- und Schleimstoffe ausgefällt und der hohe extracelluläre Druck der konz. Ammoniumsulfatlösung läßt die intracelluläre Flüssigkeit mit den darin vorhandenen echt gelösten Stoffen herausdiffundieren. Anschließend verrührt man die Masse einige Zeit in einer Reibschale mit 96%igem Alkohol, filtriert, extrahiert den Rückstand ein 2. Mal mit Alkohol, dampft die vereinigten Filtrate ein, bis eine dicke, sirupähnliche Flüssigkeit erhalten wird, verdünnt den Eindampfrückstand mit Alkohol, filtriert, dampft erneut ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die erhaltene wäßrige Lösung wird filtriert und kann nun zur Ätherextraktion verwendet werden. — *Zum Nachweis* der Barbitale werden mikrochemische Kristallfällungsreaktionen mit Metallreagentien nach F. Lüdy-Tenger[2] bzw. W. Lang und H. Stephan[3] empfohlen. Man läßt 1—2 Tropfen der erhaltenen Ätherextrakte auf einem Objektträger verdunsten, verrührt den Rückstand mit 1 Tropfen der Reagenslösung, legt vorsichtig ein Deckgläschen auf, erwärmt bis zur Bläschenbildung (Mikrobrenner) und läßt wieder abkühlen. Das entstandene Kristallbild wird unter dem Mikroskop an Hand von Vergleichsproben ausgewertet. Zum Nachweis der kurzwirkenden Barbi-

turate, insbesondere des Kalypnons, hat die Untersuchung von Urin, Leber und Nieren, sowie Magen- und Darminhalt den größten Erfolg.

[1] Pharmazie **12**, 753—756 (1957). Bezirkshygiene-Inst. Magdeburg. — [2] Pharmac. Acta Helvetiae **19**, 385 (1944). — [3] Süddtsch. Apotheker-Ztg. **90**, 739 (1950).

K. Machner

**Über den Nachweis renaler Ausscheidungsprodukte toxikologisch wichtiger Arzneistoffe** mit Hilfe der Papierchromatographie berichtet E. Vidic[1]. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Gruppe der *Morphinderivate*, ferner auf die *synthetischen Analgetica, 1,1-Diphenyl-1-dimethylaminoäthylbutanon-2-hydrochlorid (Ticarda), 2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(5)-hydrochlorid (Polamidon), 1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-piperidin-4-äthylketon-hydrochlorid (Cliradon)* und *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure-äthylester (Dolantin)*, sowie auf die erweiterte Gruppe der *Weckamine*. Bei der papierchromatographischen Untersuchung von Harnproben nach Einnahme von Ticarda und Polamidon, wie auch bei der Analyse dieser Harne nach einem modifizierten Verfahren von G. Cronheim und P. A. Ware[2] haben sich Hinweise für die renale Ausscheidung am Stickstoff entmethylierter Stoffwechselprodukte ergeben. Die Entmethylierung konnte durch Umsetzung mit salpetriger Säure, durch Bildung von Azokörpern, durch Methylierung der Ausscheidungsprodukte und auf den Papierchromatogrammen durch Besprühen mit Reagentien für primäre Amine nachgewiesen werden. Die verwendeten *Sprühreagentien*, und zwar Natrium-$\beta$-naphthochinonsulfonat (Reag. I), Ninhydrin (Reag. II) und diazotiertes p-Nitranilin (Reag. III) haben auch den papierchromatographischen Nachweis von entmethylierten Ausscheidungsprodukten anderer basischer Arzneistoffe mit alkylierten Aminogruppen ermöglicht. Auf diese Weise sind Stoffwechselprodukte von Cliradon, Dolantin und Preludin (2-Phenyl-3-methyl-tetrahydro-1,4-oxazinhydrochlorid) papierchromatographisch erfaßt und nachgewiesen worden. Es ergibt sich analog zu früheren Untersuchungen[3] folgendes *Verfahren:* Die Urinprobe (20 ml oder mehr) wird mit Carbonatpuffer auf $p_H$ 9,1 eingestellt und anschließend mit Amylacetat ausgeschüttelt. Man teilt die organische Phase in zwei gleiche Teile (sie wird vorher durch Zentrifugieren geklärt) und extrahiert die eine Hälfte mit 1 n Salzsäure, die andere Hälfte mit 15%iger Essigsäure. Die sauren Auszüge werden auf die Startpunkte aufgetragen und einmal mit n-Butanol-Ameisensäure-Wasser (12:1:7), das andere Mal mit Dichloräthan-Eisessig-Wasser (10:4:1) chromatographiert. Anschließend werden die Papiere mit Dragendorff-Reagens besprüht und die erhaltenen Flecke umrandet und ausgemessen. Jedes der Chromatogramme wird nun, je nach den gemessenen $R_f$-Werten, mit der geeigneten Reagenslösung nochmals besprüht und entwickelt. Für die Gruppe der Morphinderivate wird als zweites Sprühreagens diazotiertes p-Nitranilin (Reag. III) verwendet. Für die Ausscheidungsprodukte der synthetischen Analgetica eignen sich folgende Reagentien: Cliradon: Reag. II und III, Dolantin: Reag. I und II, Polamidon und Ticarda: Reag. I und III. Preludin unterscheidet man von den Weckaminen durch Besprühen mit Reag. II und zur Erkennung von Benzedrin ($\beta$-Phenylisopropylamin) verwendet man Reag. III. Durch die charakteristischen Anfärbungen der Ausscheidungsprodukte wird eine zusätzliche, für forensische Zwecke meist ausreichende Sicherung des vorgeschlagenen papierchromatographischen Nachweises mit zwei Lösungsmittelsystemen erreicht. Wegen Einzelheiten kann auf ausführlich angelegte Tabellen und Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden.

[1] Arzneimittel-Forsch. **7**, 314—319 (1957). Inst. gerichtl. soz. Med., Freie Univ. Berlin. — [2] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **92**, 98 (1948). — [3] Vidic, E.: Arzneimittel-Forsch. **3**, 34 (1953); **5**, 291 (1955); vgl. diese Z. **141**, 306 (1954); **150**, 159 (1956) und Dtsch. Z. gerichtl. Med. **42**, 582 (1954).

K. Machner

**Als neues Reagens zur Unterscheidung von Morphinderivaten bei forensisch-toxikologischen Untersuchungen** empfiehlt E. Vidic[1] *2,4-Dinitrophenylhydrazin* (DPH). Dieses reagiert mit Keto-Alkaloiden in wäßrig-essigsaurer Lösung unter Bildung von allmählich auftretenden gelben Fällungen. — *Beispiele.* Entsteht bei der Harnuntersuchung in der Analysenlösung auf Zusatz von Ammoniumvanadatlösung im Verlaufe von 30 min eine Trübung, so kann *Morphin* (I) oder *Dilaudid* (II) vorliegen. Nach Versetzen der Ammoniak- und Essigsäure enthaltenden Probenlösung mit DPH-Reagens (siehe unten) tritt bei Anwesenheit von I keine Fällung auf, während II durch die Bildung einer allmählich zunehmenden Trübung reagiert. Bleibt die zu prüfende Lösung nach Vanadatzusatz klar, trübt sich aber nach Versetzen mit Brom-Kaliumbromidlösung und darauffolgendem Zusatz von Jodlösung, so kann sie *Codein* (III) oder *Eukodal* (IV) enthalten. Mit DPH-Reagens tritt bei Anwesenheit von IV eine gelbe Trübung auf, ist III vorhanden, so bleibt die Lösung klar und wird später grünlich. Durch Zusatz von Jodlösung allein zu dem Analysenmaterial werden *Acedicon* (V) oder *Dicodid* (VI) durch eine Trübung angezeigt. VI gibt auch bei sehr geringen Konzentrationen nach Zusatz von DPH-Reagens eine gelbe Trübung, während diese mit V nur bei Mengen von mindestens 50 $\mu$g auftritt. *DPH-Reagens.* Man erwärmt 30%ige Essigsäure mit einem Überschuß von DPH, läßt die Lösung abkühlen und gießt die klare Flüssigkeit ab. — Auf Papierchromatogrammen erreicht man die größte Empfindlichkeit mit einer gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 50%iger Trichloressigsäure. Beim Besprühen mit dem frisch hergestellten Reagens liefern die Ketone II, IV, VI in wenigen Minuten intensiv gelbe Flecken (Erfassungsgrenze 30—50 $\mu$g), I und III geben keine Reaktion, mit V entsteht nur eine sehr schwache Gelbfärbung.

[1] Arch. Toxikol. **16**, 412—418 (1957). Freie Univ. Berlin. K. Söllner

**Nachweis von E 605.** E. Burger[1] konnte E 605 im Mageninhalt noch nach 8 Monaten mit Hilfe der UV-Absorptionskurve nachweisen, wenn tödliche Dosen vorlagen. Bei kleineren zugesetzten Mengen war die Nachweisbarkeitsdauer kürzer (bis etwa 3 Wochen). 20—30 g Material wurden ohne Zusätze mit Wasserdampf destilliert, bis zwischen 200 und 300 ml übergegangen waren; der Ätherextrakt des Destillates wurde eingedampft, der Rückstand in reinem Alkohol aufgenommen. — Es genügt, die Absorptionskurve zwischen 225 und 300 m$\mu$ aufzunehmen. E 605 hat ein Extinktionsminimum bei 235 m$\mu$, ein Maximum bei 272 m$\mu$; p-Nitrophenol ein flaches Minimum bei 260 m$\mu$, ein starkes Maximum bei 310 m$\mu$. In Fällen, bei denen der spezifische Kurvenverlauf nicht mehr zu erhalten ist, kann p-Nitrophenol durch folgendes Anreicherungsverfahren nachgewiesen werden (in Modellversuchen bis 1 $\mu$g mit Sicherheit). Ein 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit dem Ätherextrakt wird mit einem Korkstopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr von 8 mm Weite und 17 cm Länge bis auf den Boden führt. In das Glasrohr schiebt man einen Streifen von schnell laufendem Chromatographiepapier, der vom Boden bis 4 mm über den oberen Glasrohrrand reicht. p-Nitrophenol sammelt sich in einer 2 mm schmalen Zone am Ende des Streifens und kann mit Ammoniakdampf, anschließend auch durch die Indophenolblaureaktion sichtbar gemacht werden.

[1] Arch. Toxikol. **16**, 401 – 407 (1957). Inst. f. gerichtl. Med., Univ. Heidelberg. W. Fischer